Über die

Oxydation von Cellulose in Lösung

sowie

Untersuchungen über die Metallschädlichkeit von Papieren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät, II. Sektion

der Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt am 21. März 1927

von

Friedrich Freiherrn v. Falkenhausen

aus Lübben.

München

Druck der Salesianischen Offizin.

Über die

Oxydation von Cellulose in Lösung

sowie

Untersuchungen über die Metallschädlichkeit von Papieren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät, II. Sektion

der Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt am 21. März 1927

von

Friedrich Freiherrn v. Falkenhausen

aus Lübben.

München

Druck der Salesianischen Offizin.

Referent: Geheimrat Professor Dr. H. WIELAND

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Die vorliegende Arbeit entstand im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften. Es sei mir erlaubt,

Herrn Professor Dr. Ludwig KALB,

auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, für seine stete Hilfsbereitschaft mit Rat und Tat meinen besten Dank zu sagen. Ferner danke ich

Herrn Geheimrat Professor Dr. R. WILLSTÄTTER

und Herrn Geheimrat Professor Dr. H. WIELAND

für das Interesse, das sie meinen Studien entgegenbracht haben.

INHALTSVERZEICHNIS.

I. Abhandlung.

Theoretischer Teil: Seite

A. Die Zusammensetzung der Oxycellulosen und deren Beziehungen zum Konstitutionsproblem der Cellulose 9

B. Oxydation von Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung . . . 13

1. Untersuchung der in Wasser nicht löslichen Oxydationsprodukte . 14

2. Aufarbeitung der wasserlöslichen Oxydationsprodukte . . . 16

C. Versuch der Deutung des Oxydationsmechanismus auf Grund verschiedener Auffassungen von der Struktur der Cellulose

1. Unter Annahme des Aufbaues der Cellulose aus strukturchemisch selbständigen Glukoseanhydridmolekülen 17

2. Unter Annahme mehrerer glukosidisch verknüpfter Glukosereste im Molekül der Cellulose 19

D. Zusammenfassung der Resultate. 20

Beschreibung der Versuche.

A. Untersuchung einiger Oxycellulosen aus fester Cellulose . . . 21

B. Oxydation von Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung

I. Oxydation mit Ammoniumpersulfat (Ausgangsmaterial Filtrierpapier) 22

II. Oxydation mit Kaliumpermanganat (Ausgangsmaterial Filtrierpapier) 23

III. Oxydation mit Kaliumpermanganat (Ausgangsmaterial Baumwolle)

a. Die in Wasser unlöslichen Oxydationsprodukte . . . 25

b. Die wasserlöslichen Oxydationsprodukte 27

c. Nachweis von Glykuronsäure als Cinchoninsalz . . . 28

d. Versuch eines unmittelbaren Nachweises von gepaarten Glykuronsäuren im Oxydationsgemisch 29

II. Abhandlung.

Theoretischer Teil:

I. Allgemeines über die Metallschädlichkeit von Papieren . . . 31

II. Ermittlung der Acidität durch Titration 33

Seite

III. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration
1. nach Schleicher und Rössler 35
2. Versuch der kolorimetrischen pH-Bestimmung im Extrakt . . 36
3. Anwendung der Dr. Wulffschen Indikatorfolien 36
4. Alaunprobe von Strachan 37

IV. Versuche mit Papieren bekannten Säuregehalts und Versuche zur Klärung der Ursachen der Metallschädlichkeit
a. Untersuchung der Säurewirkung 38
1. Mit Säuren verschiedener Konzentration und Stärke getränkte Papiere 38
2 Natur der schädigenden Säure 38
b. Verhalten von Papieren von hohem Sulfidschwefel- und wechselndem Säuregehalt gegen Kupfer 39

V. Zusammenfassung der Resultate 41

Beschreibung der Versuche:

I. Ausführung der Metallkontaktprüfung 41

II. Titrationsmethoden
1. Bestimmung des Säurekoeffizienten nach Vandevelde . . 43
2. Titration der zerfaserten Masse 44
3. Titration der Gesamtpapiermasse in Schnitzelform . . . 45
4. Titration von Schnitzel und Extrakt getrennt 46
5. Titration des Extraktes bei dreimaliger Extraktion . . . 47

III. Versuche zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration
1. Anwendung der Methode von Schleicher und Rössler . . 49
2 Bestimmung des pH mit Wulffschen Indikatorfolien . . . 50
3. Anwendung der Alaunprobe von J. Strachan 50

IV. Versuche mit künstlich gesäuerten Papieren 51

V. Gewichtsanalytische Bestimmung von Aluminium und Sulfation in Pergamynpapier 52

VI. Versuche mit Papieren von starkem Schwefelgehalt. . . . 53

I. Abhandlung

Über die Oxydation der Cellulose in Lösung.

Theoretischer Teil.

A. Die Zusammensetzung der Oxycellulosen und deren Beziehungen zum Konstitutionsproblem der Cellulose.

Während bei der Aufklärung der Konstitution organischer Verbindungen der oxydative Abbau im Allgemeinen eine sehr wichtige Rolle spielt, ist dieser zur Enträtselung der Struktur der Cellulose nur wenig herangezogen worden. Man zog es nach einigen Misserfolgen vor, fast als einzige chemische Methode den hydrolytischen Abbau, neuerdings in Kombination mit Acylierung und Alkylierung zu benutzen, um aus der Molekulargrösse und Struktur der Hydrolysenprodukte Rückschlüsse auf den Aufbau des Ausgangsmaterials zu ziehen. In analoger Weise musste nun auch die Oxydation in der Lage sein, zum Strukturproblem der Cellulose beizutragen, wenn es beispielsweise gelänge, gut definierte Abbauprodukte zu isolieren, deren Molekül noch mehrere Glukosereste enthält, wie das etwa bei einer Glukose-Glykurone säure der Fall wäre. Ja, diese Methode würde sogar eindeutigen Schlüsse erlauben als die Hydrolyse, falls unter Bedingungen oxydiert würde, unter denen eine Neuverknüpfung von Glukoserester im Verlauf der Reaktion, wie sie beispielsweise von einigen Autoren für die Entstehung von Cellobiose bei der Acetolyse angenommen wird, ausgeschlossen ist.

Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt, die Cellulose oxydativ abzubauen. Man ging allgemein von fester Cellulose — z. B. Baumwolle, Filtrierpapier, Papiermasse, Zellstoff, Holz oder neuerdings auch von aus Lösungen umgefällter Cellulose — aus, auf die man die verschiedensten Oxydationsmittel unter Bedingungen, bei denen

eine vollständige Zerstörung der Cellulose noch unterbleibt, einwirken liess. Die erhältlichen Produkte, die rohen „Oxycellulosen", sind weisse amorphe Massen von zermürbter Faserstruktur, die sich zu Pulver zerreiben lassen.

Ihre bekannte Uneinheitlichkeit[1] geht schon daraus hervor, dass sie sich nur zum Teil in Natronlauge lösen, und dass dieser Anteil sich aus der Lösung wiederum nur teilweise mit Säuren ausfällen lässt. Der unlösliche Rest ist unveränderte oder fast unveränderte Cellulose. In der sauren Lösung bleiben die am weitesten abgebauten Produkte, z. B. organische Säuren; teilweise geht der Abau auch bis zur Kohlensäure. Der Bruchteil der Oxydationsprodukte, der sich aus der alkalischen Lösung mit Säuren ausfällen lässt, bildet die gereinigte, eigentliche Oxycellulose. Auch diese ist sicher keine einheitliche chemische Verbindung. Ihre nachfolgend aufgeführten Eigenschaften sind graduell verschieden, je nach Art der Herstellung. Oxycellulose zeigt starkes aber wechselndes Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung sowie gegen Küpenfarbstoffe; die Ursache hiervon sind freie Carbonylgruppen, die sich auch mit Phenylhydrazin nachweisen lassen. Sie besitzt in wechselndem Grad Acidität, herrührend von Carboxylgruppen, die sich mit Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator titrieren lassen. Die Acidität läuft dem Reduktionsvermögen für die verschieden hergestellten Oxycellulosen nicht parallel. Im Zusammenhang mit der Acidität dürfte ein gegenüber Cellulose erhöhtes Anfärbevermögen durch basische Farbstoffe stehen. Natronlauge löst Oxycellulose mit gelber Farbe. Als wichtige Reaktion ist noch zu nennen die Bildung von Furfurol und Kohlensäure bei der Destillation mit Salzsäure, welche die Anwesenheit von Clykuronsäure bzw. des Glykuronsäurerestes andeutet.

Man stellt sich heute wohl allgemein die aus Natronlauge umgefällten Oxycellulosen als Gemische alkalilöslicher (physikalisch destrukturierter, im übrigen aber chemisch unveränderter) Cellulose mit oxydativen Abbauprodukten vor, ganz analog den Hydrocellulosen, die statt der oxydativen, hydrolytsche Abbauprodukte enthalten. Hierfür spricht die Tatsache, dass man bei der Kochung von Oxycellulosen oder Hydrocellulosen mit alkoholischer Natronlauge[2] oder Kalkwasser[3] einen darin nichtlöslichen Rückstandbekommt, der nicht mehr reduziert und auch sonst die Eigen-

[1] s. z. B. P. Karrer u. Th. Lieser, Cell. Cem. VII, 1.
[2] A. Nastukoff, B. 33, 2237.
[3] O. v. Faber u. B. Tollens, B. 32, 2598.

schaften der ursprünglichen Cellulose zeigt, während in der Lösung sich Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure nachweisen lassen.

Die Frage, auf welche Weise die Abbauprodukte an die alkalilösliche Cellulose gebunden sind, ist noch ungeklärt. Hauser und Herzfeld[4] schliessen auf Adsorption aus der Möglichkeit, durch mehrstündige Behandlung mit heissem Wasser die reduzierenden Bestandteile aus Hydrocellulosen herauszulösen, und besonders daraus, dass das Reduktionsvermögen während dieser Behandlung zuerst schnell, dann immer langsamer sinkt (umgekehrte Adsorptionskurve).

Schon früh[5] war man der Ansicht, dass das in der Oxycellulose enthaltene Abbauprodukt Glykuronsäurelakton sei; diese Anschauung blieb mit der Einschränkung, dass ausserdem auch andere Substanzen vorhanden sein könnten, bis heute bestehen, konnte aber bisher nicht experimentell bestätigt werden. Wohl stellten E. Heuser und F. Stöckigt[6] fest, dass Oxycellulose die Naphtoresorcinreaktion nach B. Tollens gibt, die man mit Glykuronsäure und ähnlichen Aldehydkarbonsäuren bekommt, doch führte ihr Versuch, durch Behandlung von Oxycellulose mit sehr verdünnter Schwefelsäure im Autoklaven Glykuronsäure daraus abzutrennen, zu keinem eindeutigen Ergebnis. Diese Lücke konnte, wie unten gezeigt wird, durch diese Arbeit geschlossen werden.

Bei dieser Auffassung der Oxycellulose können frühere Schwierigkeiten in der Erklärung ihrer Alkalilöslichkeit (nämlich dass chemisch unveränderte Cellulose sich in Natronlauge lösen soll), heute als überwunden gelten. Die Aufklärung brachte hier die Micellartheorie, die um die Mitte des vorigen Jahrhunderts von C. v. Nägeli als geniale Hypothese aufgestellt wurde. Sie ist, auf die Cellulose angewandt, durch wichtige Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie und der Röntgenspektrographie experimentell bestätigt worden. Diese Untersuchungen führten zu der heutigen Auffassung über die Struktur der Cellulose, darin bestehend, dass ein chemisch definiertes Cellulosemolekül, über dessen Grösse die Anschauungen noch auseinandergehen, den Elementarbaustein der Cellulosefaser bildet, von welchen viele durch Wirkung übermolekularer Kräfte zum Primärteilchen oder Kristallit (Micelle) zusammentreten. Aneinanderlegen der stäbchenförmigen Kristallite in der Richtung ihrer Längsachsen führt schliess-

[4] Chem. Ztg. 39, 689; s. aber auch Gault u. Mukerij, C. r. 179, 402.
[5] B. Tollens, a. a. O.; L. Vignon, Bull. soc. chim. 21, 599.
[6] Cell. Chem. 3, 61.

lich zur nativen Cellulosefaser. Auf die Stärke der Kräfte, die diesen Zusammenhang bewirken, wird die Unlöslichkeit der Cellulose zurückgeführt.

Wird nun dieser Aufbau gestört oder werden die Kräfte, die ihn bewirken, geschwächt, so ist leicht einzusehen, dass dadurch das Material für den Angriff eines Lösungsmittels, in diesem Falle der Natronlauge, leichter zugänglich wird. Eine solche Störung kann rein mechanischer Art sein; z. B. werden beim schnellen Ausfällen von Cellulose aus Lösungen die Micellen, wie auch aus dem Röntgenbild hervorgeht, nicht Zeit haben, sich in ähnlicher Art wie in der natürlichen Faser zu ordnen; tatsächlich sehen wir, dass sich frisch aus Lösungen gefällte Cellulose, solange sie noch feucht ist, zum Teil in Natronlauge löst.

Der Eingriff in den Aufbau der Cellulose kann aber auch chemischer Art sein. Man kann sich vorstellen, dass, wenn auch nur vereinzelte Moleküle in der Micelle chemisch verändert oder zerstört werden, das innere Gleichgewicht in der Micelle erschüttert und ihr Zusammenhang mit den Nachbarmicellen gelockert wird. Eine solche Schwächung der übermolekularen Kräfte wird aber die lösende Wirkung der Natronlauge begünstigen. Je mehr Moleküle in der Cellulose chemisch verändert sind, desto besser muss sie sich in Lauge lösen, bis schliesslich das ganze Material löslich wird, lange ehe alle Cellulosemoleküle angegriffen sind.

Als solcher chemischer Eingriff in die Cellulose kommt die hydrolysierende Wirkung von Säuren bei der Hydrocellulosebildung, die Oxydation bei der Oxycellulosedarstellung in Betracht. Sowohl Hydro- als Oxycellulose würden also chemisch intakte, physikalisch destrukturierte Cellulose enthalten, erstere in Mischung mit Produkten des hydrolytischen Abbaus, letztere im Gemenge mit Oxydationsprodukten.

Natürlich können auch physikalischer und chemischer Angriff kombiniert wirken, was wahrscheinlich bei den neueren Darstellungsmethoden für Hydrocellulose häufig der Fall ist.

Die zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre über alkalilösliche Cellulosen haben gezeigt, dass bei geeigneter Arbeitsweise nur eine verhältnismässig geringfügige chemische Veränderung zur Erreichung vollständiger Löslichkeit nötig ist, was sich durch das niedrige Reduktionsvermögen solcher Präparate zu erkennen gibt. Weiter geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass die Löslichkeit solcher Cellulosen durch eine nachträgliche Änderung der darin enthaltenen Abbauprodukte nicht beeinträchtigt wird. Man

konnte Hydro- und Oxycellulosen reduzieren[7], wobei sie ihr Reduktionsvermögen verloren, ohne ihre Löslichkeit einzubüssen.

Dass jedenfalls nicht, wie man früher annahm, die Salzbildung durch die Karboxylgruppen der Oxycellulosen allein deren Löslichkeit in Lauge bewirkt, ist schon von verschiedenen Autoren hervorgehoben worden und lässt sich experimentell bei der Titration der Oxycellulosen zeigen, da bei der Erreichung des Neutralpunktes erst ein Teil des Präparates in Lösung gegangen ist.

B. Oxydation von Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung.

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand nun zunächst in dem Versuch, eine möglichst homogene Oxycellulose herzustellen. Die Reaktionsbedingungen der in der Literatur beschriebenen Verfahren, die von fester Cellulose ausgehen, sind vielleicht deshalb besonders ungünstig, weil das Oxydationsmittel hier in der Hauptsache an der Oberfläche des Materials angreift und die in den äussersten Schichten zunächst entstandenen Zwischenprodukte gleich in weitgendem Masse zu höheren Oxydationsstufen (Kohlensäure, Oxalsäure) weiter oxydiert, anstatt molekular durchzureagieren.

Es war wahrscheinlich, dass sich einheitlichere Produkte durch Oxydation von Cellulose in Lösung gewinnen liessen. In der Literatur war darüber nichts zu finden ausser einem Patent von L. Lilienfeld, Wien[8], der Viscoselösung zu technischen Zwecken mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelte, ohne über die entstandenen Produkte Näheres anzugeben.

Es wurden Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak mit möglichst neutralen Oxydationsmitteln behandelt. Die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd, die es erlaubt hätte, bei gleichbleibender Alkalität während des ganzen Prozesses zu arbeiten, schied aus, weil H_2O_2 die Kupferoxydammoniaklösung in heftiger Reaktion unter Gasentwicklung zersetzt. Statt dessen liess sich jedoch die Oxydation mit Ammoniumpersulfat durchführen; hierbei traten aber unangenehme Aussalzungserscheinungen auf. Infolgedessen wurde weiterhin nur noch mit Permanganat oxydiert und die Erhöhung der Alkalität im Lauf der Oxydation in Kauf genommen. Es stellte sich heraus, dass man auf diese Weise zu

[7] P. Karrer u. Th. Lieser, Cell. Chem. VII, 1.
[8] DRP 228836 Klasse 12c. 28 X. 06.

ausserordentlich gleichmässigen Oxycellulosen gelangen kann. Reduktionsvermögen, Acidität und Löslichkeit stehen bei dieser Arbeitsweise in einem bestimmten Verhältnis zum Oxydationsgrad; man kann also innerhalb gewisser Grenzen Oxycellulosen von bestimmten Eigenschaften darstellen.

1. Untersuchung der in Wasser nicht löslichen Oxydationsprodukte.

Um einen Einblick in den Verlauf der Reaktion und die Beziehungen zwischen dem Oxydationsgrad und den Eigenschaften der erhältlichen Produkte zu gewinnen, wurden Reihenversuche angestellt, wobei in Celluloselösungen von bekanntem Gehalt die berechnete Menge Permanganat entsprechend den molaren Verhältnissen von $C_6H_{10}O_5 : O$ wie 1 : 0,01 bis 1 : 2 eingetragen wurde. Wenn alles Permanganat verbraucht war, wozu wenige Minuten genügten, wurde nach Zusatz von überschüssiger schwefliger Säure langsam kongosauer gemacht und die ausgefallenen, sorgfältig gewaschenen Oxycellulosen auf Reduktionsvermögen, Acidität und meist auch auf Löslichkeit in Natronlauge untersucht.

Die Versuche führten zu dem überraschenden Ergebnis, dass schon bei einem molaren Oxydationsverhältnis von $C_6H_{10}O_5 : O$ wie 1 : 0,5, also wenn auf einen Glukoserest ein halbes Atom Sauerstoff kommt, sich aus dem Oxydationsgemisch mit Säure nichts mehr ausfällen lässt. Das ist allein schon ein Zeichen dafür, wieviel gleichmässiger das Oxydationsmittel bei dieser Arbeitsweise gegenüber den früheren angreifen kann, wo z. B. bei einem Verhältnis von 1 : 2 erst 50% des Produktes und zwar in Natronlauge löslich waren,[9] und demnach ein grosser Teil des Sauerstoffs zur Bildung von Produkten sehr weitgehenden Abbaus (Oxalsäure, Kohlensäure), die kein Interesse mehr bieten, verbraucht wurde.

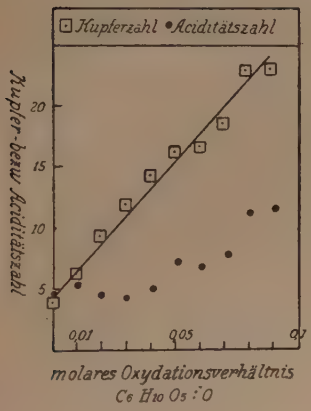
Die aus den schwächer oxydierten Lösungen ($C_6H_{10}O_5$ zu $O = 1 : 0$ bis $1 : 0{,}4$) gefällten Präparate zeigen einen kontinuierlichen Übergang von unveränderter Cellulose zu typischer Oxycellulose. Zur besseren Übersicht sind in nachfolgenden Kurvenbildern I und II (entsprechend Tabelle II und III im Versuchsteil) die Analysenergebnisse — Kupferzahl und Aciditätszahl — in Abhängigkeit vom molaren Oxydationsverhältnis dargestellt.

Man sieht, dass das Reduktionsvermögen der Präparate sofort stark ansteigt und dass dieses Ansteigen im ganzen Verlauf der

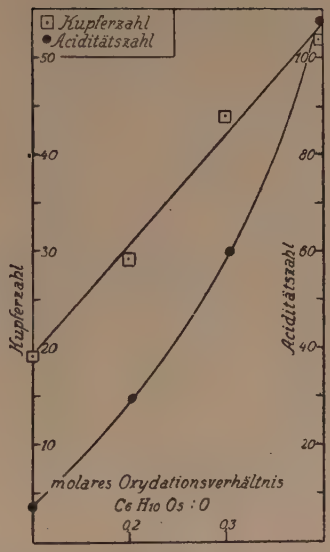
[9] z. B. H. Hibbert und J. L. Parsons, Cell. Chem. VII, 97 (26).

Kurven Ia und Ib
entsprechend Tabelle I im Versuchsteil

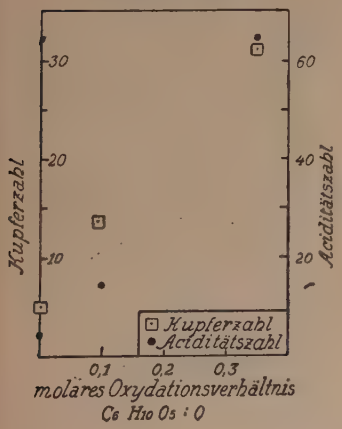
Ia



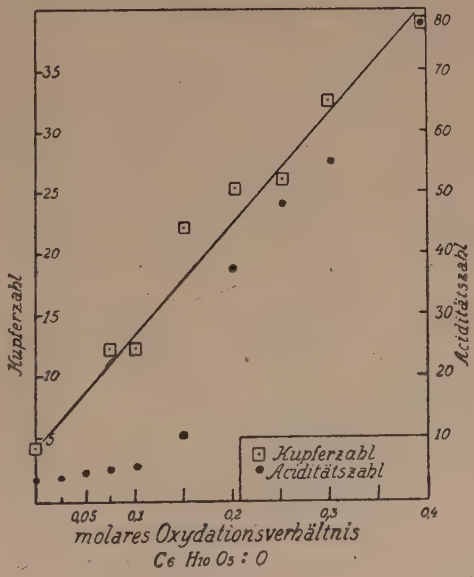
Ib



Kurve II entsprechend Tabelle III



Kurve III entsprechend Tabelle II



Kurve gleich bleibt, bis sie an dem Punkte endet, wo das ganze Reaktionsprodukt wasserlöslich geworden ist, wo sich also mit Säuren keine Oxycellulosen mehr fällen lassen. Die Kurve ist innerhalb der Versuchsfehler eine Gerade. Die Aciditätszahlen dagegen unterscheiden sich zunächst nicht wesentlich von der der ungefällten unoxydierten Cellulose, um dann später mit wachsender Oxydation steil anzusteigen. Die verhältnismässig hohe Kupfer- und Aciditätszahl des unoxydierten Präparats erklärt sich daraus, dass die Lösungen wegen der nötigen Filtration usw. je ungefähr 3 bis 4 Tage bis zur Aufarbeitung gestanden haben, wobei das Kupferoxydammoniak Gelegenheit hatte, als Oxydationsmittel zu wirken.[10] Aus diesem Grund und wegen der kolloidchemischen Vorgänge, die sich in der Lösung abspielen und sich durch Änderung der Viskosität zu erkennen geben, ist es wichtig, dass alle Ausgangsmaterialien einer Versuchsreihe derselben Lösung entnommen und zu gleicher Zeit aufgearbeitet werden.

Mit dem Oxydationsgrad steigt auch die Stärke der qualitativen Reaktionen auf Oxycellulose und die Löslichkeit der Präparate in Natronlauge. Als qualitative Reaktion wurde die von C. G. Schwalbe und F. Becker[11] vorgeschlagene mit Methylorange und Kochsalzlösung ausgeführt. Ferner wurden sämtliche Präparate auf das Vorhandensein von Glykuronsäure geprüft und zwar mit dem von A. Tollens[12] angegebenen Reagens Naphtoresorcin-Salzsäure und Äther; die erste Probe fiel erst bei den höher oxydierten Cellulosen (Oxydationsverhältnis 1 : 0,2) deutlich positiv aus, die zweite vom Oxydationsverhältnis 1 : 0,15 an, vorher trat zwar eine violette Färbung im Äther auf, aber das charakteristische Spektralband war nicht zu erkennen. Die eindeutigere Ausschüttelung des Farbstoffes mit Benzol[13] liess sich in diesen Fällen wegen Bildung hartnäckiger Emulsionen nicht durchführen; doch wurde diese Modifikation bei Lösungen, von denen weiter unten die Rede sein wird, mit positivem Ergebnis durchgeführt.

2. Aufarbeitung der wasserlöslichen Oxydationsprodukte.

Es war weiter von grossem Interesse, die wasserlöslichen Oxydationsprodukte kennen zu lernen. Als solche wurden bisher

[10] s. E. Heuser, Lehrbuch d. Cell. Chem. S. 137.
[11] B. 54, 545.
[12] B. 41, 1788. (Cell. Chem. III 61.)
[13] C. Neuberg u. S. Saneyoshi Bio. Ztschr. 36,56; A. W. van der Haar Bio. Ztschr. 88, 205.

in einem besonderen Falle Zuckersäure[14], sonst nur Oxalsäure und Kohlensäure genannt. Zur Untersuchung dieser Frage wurde das Filtrat einer Oxycellulose und die Lösungen aus Oxydationsgemischen ($C_6H_{10}O_5 : O = 1 : 0{,}45$ bis $1 : 2$), aus denen sich beim Ansäuern keine unlöslichen Oxycellulosen mehr ausfällen liessen, der Dialyse unterworfen, bis sie kupfer- und sulfatfrei waren. Die Dialysenrückstände blieben klar wasserlöslich; sie wurden im Vakuum eingedampft und in aliquoten Anteilen auf Reduktionsvermögen und Acidität untersucht (Tabelle IV im Versuchsteil). Ein anderer Anteil wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand bestimmt. Die Kupferzahlen der Lösungen fallen, soweit es sich nicht um Filtrate von Oxycellulosen handelt, mit dem Oxydationsgrad, während die Aciditätszahlen, deren Bestimmung allerdings wegen der auftretenden Verfärbungen mit hohen Fehlern behaftet ist, mit dem Oxydationsgrad zu steigen scheinen.

Sämtliche Lösungen zeigten starke Naphtoresorcinreaktion auf Glykuronsäure. Aus dem Dialysenrückstand eines Versuchs, der in einem für die Entstehung von Glykuronsäure theoretischen Oxydationsverhältnis ($C_6H_{10}O_5 : O = 1 : 2$) ausgeführt war, liess sich Glykuronsäure als Bariumsalz fällen und als Cinchoninsalz durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt[15] identifizieren. Es ist somit zum ersten Male Glykuronsäure als Oxydationsprodukt von Cellulose eindeutig festgestellt worden; diese darf daher als einer der wesentlichen Bestandteile der Oxycellulose angenommen werden, zumal auch die Oxycellulosepräparate, von einem gewissen Oxydationsgrad ($1 : 0{,}15$) an, eine deutliche Glykuronsäurereaktion mit Naphtoresorcin gaben.

C. Versuch der Deutung des Oxydationsmechanismus auf Grund verschiedener Auffassungen von der Struktur der Cellulose.

1. Unter Annahme des Aufbaues der Cellulose aus strukturchemisch selbständigen Glukoseanhydridmolekülen.

Die vorangehend beschriebenen Versuche führten zu zwei wichtigen Ergebnissen:

1. Oxydiert man Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung, so werden beim Ansäuern des Reaktionsgemisches Oxycellulose-

[14] O. v. Faber und B. Tollens B. 32, 2589.
[15] mit einem von Prof. E. Schmidt freundlichst überlassenen Präparat.

präparate gefällt, deren Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung mit zunehmendem Oxydationsgrad gleichmässig ansteigt, während ihre Acidität zunächst verhältnismässig langsam, dann aber sehr rasch anwächst.

2. Stärkere Oxydation ergibt ausschliesslich wasserlösliche Produkte. Dabei tritt in namhafter Menge Glykuronsäure auf.

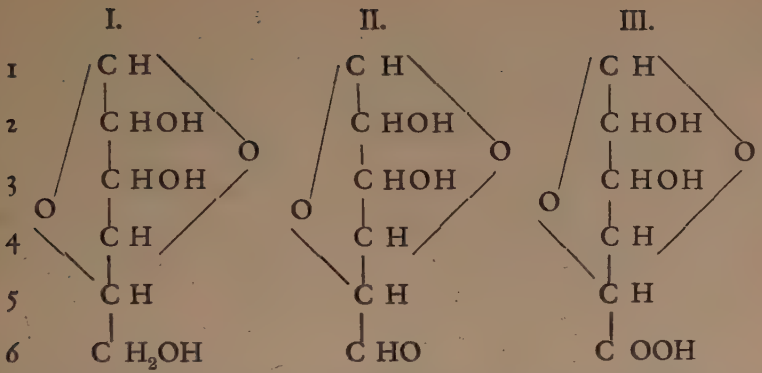
Eine Deutung dieser Erscheinungen muss natürlich sofort auf die Schwierigkeit des Konstitutionsproblems der Cellulose selbst stossen, das heute noch ungeklärt ist. Es soll aber doch versucht werden, und zwar an Hand der zwei Hauptrichtungen in der Strukturbetrachtung der Cellulose, sich ein Bild von dem möglichen Oxydationsverlauf zu machen, soweit dies bei der grossen Zahl der hierzu erforderlichen, nicht immer hinreichend experimentell bestätigten Hilfshypothesen möglich ist.

In neuester Zeit wird von Hess dem chemischen Molekül der Cellulose die Formel eines durch seine Struktur definierten Glukoseanhydrides (I) zu Grunde gelegt, welches in gelösten Celluloseformen frei vorkommen kann, in den unlöslichen zum hochmolekularen Zustand „aggregiert" ist. Diese Anschauung soll bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse zuerst zu Grunde gelegt werden.

Als Voraussetzung gilt hierbei, dass der grösste Teil der Abbauprodukte im unlöslichen Reaktionsprodukte zurückbleibt, solange hinreichende Mengen unveränderter Cellulose vorhanden sind. Hierfür spricht die Höhe der Ausbeuten, die bei den schwächst oxydierten Präparaten 100% erreichten.

Um der Bildung von Glykuronsäure gerecht zu werden und wegen des sofortigen starken Aufstieges der Kupferzahlkurven muss man annehmen, dass in der ersten Phase der Oxydation die primäre Alkoholgruppe am Kohlenstoffatom 6 zum Aldehyd dehydriert wird. Wenn es zunächst auffallend erscheinen will, dass ein Aldehydalkohol erst an der Alkohol- und nicht an der Aldehygruppe oxydiert werden soll, so sei darauf verwiesen, dass die Aldehydgruppe durch glukosidische Bindungen geschützt ist, und weiter auf den Analogiefall des Methylglukosids, das von Smolenski[16] mit Brom oder Wasserstoffperoxyd zum Methylglykuronid oxydiert wurde. Auch aus Glukose entsteht ja mit Wasserstoffperoxyd Glykuronsäure, hier sogar bei freier Aldehydgruppe.[17] Bei diesem Übergang in den Dialdehyd II würde das von den Kurven geforderte

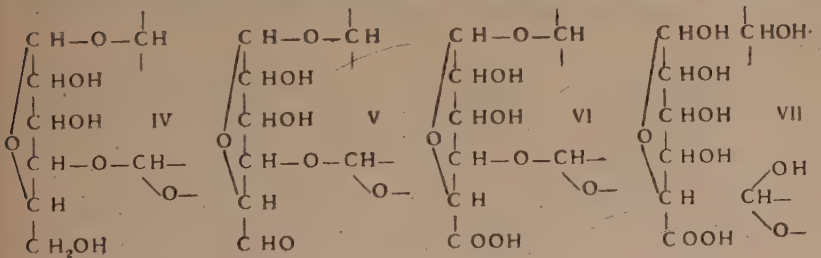
[16] Roczniki Chemji 3, 153 C 24 II 317; s. a. M. Bergmann u. Wolff B. 56, 1060.
[17] A. Jolles, Bio. Zstchr. 34, 243.



Reduktionsvermögen auftreten. Jede weitere Oxydation müsste jetzt aber auf Kosten einer Aldehydgruppe zur Säure führen, und auch, wenn man annimmt, dass durch die Entstehung der Karboxylgruppe die Glukosidbindung soweit geschwächt ist, dass die übrigbleibende Aldehydgruppe dem Angriff der Fehlingschen Lösung zugänglich wird, dürfte das Reduktionsvermögen des Produkts bei der Aufnahme des zweiten Sauerstoffatoms höchstens gleichbleiben. Das müsste sich aber in den Analysenergebnissen durch ein Nachlassen der Steigung der Kupferzahlkurve entsprechend der Zunahme der Steigung der Aciditätskurve bemerkbar machen, was nicht beobachtet wurde. Die Glukoseanhydridformel vermag also die Versuchsergebnisse nicht zu deuten.

2. Unter Annahme mehrerer glukosidisch verknüpfter Glukosereste im Molekül der Cellulose.

Nimmt man aber in der vorliegenden Kupferoxydammoniaklösung eine Cellulose an, deren chemisches Molekül aus mehreren Glukoseresten durch glukosidische Verknüpfung aufgebaut ist (IV), so dürfte auch hier aus denselben Gründen wie oben zunächst



eine primäre Alkoholgruppe zum Aldehyd (V) dehydriert werden. Mit der entstehenden Aldehydgruppe steigt das Reduktionsvermögen um eine Einheit. In zweiter Stufe wird dann die Aldehydgruppe zur Karboxylgruppe oxydiert, es tritt Acidität auf. Nimmt man jetzt an, dass durch die Entstehung der Karboxylgruppen die glukosidischen Bindungen so weit geschwächt werden, dass sie von der fällenden Säure gesprengt werden können — gepaarte Glykuronsäuren pflegen ja verhältnismässig leicht hydrolysierbar zu sein — dann entstehen für eine verlorene zwei neue reduzierende Gruppen, das Reduktionsvermögen steigt also um eine weitere Einheit, wie es der Kurve entspricht.

Diese Anschauung des Oxydationsverlaufs verlangt, dass es bei geeigneter Behandlung des Reaktionsproduktes möglich sein muss, eine Glykuronsäure zu fassen, die noch glukosidische Bindungen enthält (VI). Das scheint nun tatsächlich der Fall zu sein. Zu diesem Zwecke wurde eine Celluloselösung im molaren Oxydationsverhältnis 1 : 1 oxydiert.[18] Als Reaktionsprodukt war dann ein Mol. Glykuronsäure neben einem Mol. Glukose zu erwarten. Die entstandene Lösung wurde annähernd neutralisiert und mit Bleiacetat und basischem Bleikarbonat gefällt. Der Niederschlag, der die Bleisalze der Glykuronsäuren enthält, wurde mit Schwefelwasserstoff unter Vermeidung jeder sauren Reaktion zersetzt. Bestimmte man nun in aliquoten Anteilen einmal das Reduktionsvermögen in der Lösung der in Freiheit gesetzten Säuren direkt und einmal nach kurzem Kochen mit Schwefelsäure, so zeigte sich, dass der mit Säuren gekochte Anteil stärker reduziert, als der direkt untersuchte. Unter der Annahme, dass der Bleiniederschlag nur die Bleisalze von Säuren (Glykuronsäuren neben deren Derivaten), nicht aber Zucker oder Dextrine als Bleiverbindung oder in Adsorption enthält, würde dieser Befund für das Vorhandensein von mit Zuckern[19] glukosidisch verknüpften Glykuronsäuren sprechen.

D. Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wird ein Verfahren zur Darstellung besonders gleichmässiger Oxycellulosen angegeben, darauf beruhend, dass Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung mit Kaliumpermanganat oxydiert wird.

[18] Aus einem solchen Oxydationsgemisch lässt sich mit Säuren keine Oxycellulose mehr fällen.

[19] Zur Not könnte die Glukosidbindung auch im Glykuronsäurereste selbst liegen (III), doch darf das wohl als unwahrscheinlich gelten.

2. Die Versuche bestätigen die Auffassung der Oxycellulose als Gemisch von chemisch unverändeter, physikalisch destruktu-rieter Cellulose mit ihren Oxydationsprodukten. Als ein solches Oxydationsprodukt konnte Glykuronsäure eindeutig nachgewiesen, das Auftreten von Glukose-Glykuronsäuren wahrscheinlich gemacht werden.

3. Aus den Analysenergebnissen der erhaltenen Oxycellulosen wird geschlossen, dass entgegen der Ansicht anderer Autoren[20] bei der Bildung von Oxycellulose nicht zuerst Hydrolyse und erst sekundär Oxydation auftritt, sondern dass die Cellulose zunächst an der primären Alkoholgruppe oxydiert wird, und erst das Oxydationsprodukt der Hydrolyse zugänglich wird.

4. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass die Cellulose in den bearbeiteten Kupferlösungen so reagiert, als ob sie, mindestens zum Teil, aus mehreren glukosidisch verknüpften Glukoseresten aufgebaut sei.

Beschreibung der Versuche.

A. Untersuchung einiger Oxycellulosen aus fester Cellulose.[21]

1. Chlorkalkoxycellulose nach Lenze, Pleus und Müller.[22]

100 Gramm Filtrierpapier wurden fein zerteilt mit 1,5 Liter Chlorkalklösung (enthaltend 1% aktives Chlor) oxydiert. Das Produkt war auch in feuchtem Zutand nicht völlig löslich in 17prozentiger Natronlauge. Es wurde daher mit 17prozentiger Lauge verrieben und vom Ungelösten abfiltriert. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in der Trockenpistole über siedendem Aceton bei 12 mm bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 7,75 g grünliche, hornartige Masse; Kupferzahl 4,59; Aciditätszahl 0.

---

[20] Pringsheim Z. f. ang. Ch. 35, 348 (22); Th. Lieser, Diss. Zürich 1926; s. a. Bumcke u. Wolffenstein B. 32, 2493; Heuser, Lehrb. d. Cell. Chem. S. 197.

[21] Als Vergleichspräparate zur Orientierung für die folgenden Versuche dargestellt.

[22] Journ. f. prakt. Chem. 101, 249 (21).

2. Permanganatoxycellulose nach Nastukoff.[23]

100 Gramm zerfasertes Filtrierpapier wurden mit 1 Liter 10prozentiger Kaliumpermanganatlösung 21 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wonach im Gefäss ein leichter Überdruck (CO_2) herrschte. Die nach Reduktion des Mangandioxyds und Auswaschen erhaltene Paste löste sich nicht vollständig in 17prozentiger Natronlauge, sie wurde daher noch einmal in gleicher Weise oxydiert. Hierdurch war die Löslichkeit zwar gestiegen; Umfällen aus 17prozentiger Natronlauge erwies sich aber doch als nötig. Aufarbeitung wie unter 1.

Ausbeute: 13g, grünliche, hornartige Masse; Aschengehalt 3,99 Prozent; Kupferzahl 9,26; Aciditätszahl 0,38.

B. Oxydation von Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung.

1. Oxydation mit Ammoniumpersulfat. (Ausgangsmaterial Filtrierpapier.)

Herstellung der Lösung: 100 Gramm gepulvertes krystallisiertes Kupfersulfat wurden mit 250ccm 25prozentigem Ammoniak versetzt und der entstehende dunkelblaue Kristallbrei unter Eiskühlung durch Zugabe von weiteren 250 ccm 25prozentigem Ammoniak nebst 140 ccm 17prozentiger Natronlauge in Lösung gebracht. (Ein allenfalls bleibender Niederschlag löst sich nachträglich glatt beim Eintragen von Cellulose.) Die dunkelblaue Kupferlösung wurde mit 25 g Filtrierpapier auf der Maschine geschüttelt, bis die Masse homogen geworden war. Dann wurde mit 1250ccm Wasser verdünnt und von Spuren ungelöster Cellulose abfiltriert.

Je 195 ccm einer so bereiteten Cellulose, enthaltend je 2,59 g entsprechend 16 Millimol eingewogene Cellulose, wurden im Molverhältnis $C_6H_{10}O_5$:O wie 1:0,1 (Versuch a) und 1:1 (Versuch b) mit Persulfatlösung oxydiert.

a) Mit 8 ccm 0,4 n Ammoniumpersulfatlösung zwei Tage stehen gelassen. Klare Lösung, die langsam und unter Kühlen mit Schwefelsäure kongosauer gemacht wurde. Der ausfallende weisse, voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und durch häufiges Aufschlämmen in Wasser und Absaugen neutral gewaschen und wie unter A 1. getrocknet.

Ausbeute: 1,95 g grünliche, hornartige Masse; Kupferzahl 16,04; Aciditätszahl 3,68.

[23] B. 33, 2238 (00).

b) Mit 80ccm 0,4 n Ammoniumpersulfatlösung zwei Tage stehen gelassen. Starker weisser Niederschlag (wohl infolge Aussalzung). Auf Zusatz von Schwefelsäure keine weitere Fällung. Aufgearbeitet wie oben.

Ausbeute: 0,64g gelbliche, hornartige Masse. In feuchtem Zustand unter Trübung löslich in 5 prozentiger, klar löslich in 10, 15 und 20prozentiger Natronlauge. Kupferzahl 18,90; Aciditätszahl 12,75.

II. Oxydation mit Kaliumpermanganat. (Ausgangsmaterial Filtrierpapier.) Tabelle I.

Je 195 ccm einer wie unter I. hergestellten Celluloselösung, enthaltend 2,59g eingewogene Cellulose, wurden mit Kaliumpermanganat in steigenden Molarverhältnissen $C_6H_{10}O_5$:O wie 1:0,01 bis 1:0,09 oxydiert. Voraus ging ein blinder Versuch ohne Oxydation zur Feststellung der Ausbeute an überhaupt fällbarer Cellulose. Ausser dieser enthält die Tabelle noch eine zweite Versuchsreihe mit einer möglichst gleich stark hergestellten Celluloselösung, wobei in den Molverhältnissen $C_6H_{10}O_5$: O = 1:0,1 bis 1:2 oxydiert wurde. Da die beiden Hauptcelluloselösungen nicht völlig gleichartig waren, sind die beiden Versuchsreihen nicht direkt mit einander vergleichbar und es sind daher auch die entsprechenden Kurven getrennt dargestellt. (Vgl. Theoret. Teil.)

Der Zusatz der Kaliumpermanganatlösungen zu den Celluloselösungen erfolgte bei Zimmertemperatur. Nach kurzem Stehen, wobei nur bei den stärksten Oxydationsgemischen Gasentwicklung (N_2) auftrat, war das Kaliumpermanganat entfärbt. Die Reaktionsgemische wurden nach Zusatz einer zur Lösung des ausgeschiedenen Mangandioxyds ausreichenden Menge schwefliger Säure langsam und unter Kühlen kongosauer gemacht.

Aus den schwächer oxydierten Lösungen schieden sich die Oxycellulosen hierbei als schleimige, weisse Niederschläge aus, die wie unter B I a aufgearbeitet wurden. Sie bildeten nach dem Trocknen grünliche hornartige Massen, die frei von Kupfer waren und sich meist nur schwer pulvern liessen.

Der Oxydationversuch im Molverhältnis $C_6H_{10}O_5$: O = 1 : 0,5 ergab beim Ansäuern nur einen minimalen Niederschlag, der zur Untersuchung nicht ausreichte; bei den noch stärker oxydierten Lösungen fiel nichts mehr aus. Oxydationsprodukte wurden aus diesen Lösungen nicht isoliert.

Tabelle I.

Je 2,59 Gramm Cellulose (Filtrierpapier) gelöst in Kupferoxydammoniak.
Die beiden Versuchsreihen 1—10 bzw. 11—17 entstammen zwei verschiedenen Cellulose-Lösungen.

Nr.	Molares Oxydationsverhältnis $C_6H_{10}O_5 : O$	Angewandt ccm K MnO_4	Ausbeute an Oxycellulose g	Kupferzahl[1]	Aciditätszahl[2]	Aschengehalt %	Löslichkeit in Natronlauge[3] 5%	10%	15%	20% NaOH
1	1 : 0		2,12	3,88	4,51	0,31	unlöslich	s. wenig lösl.	s. wenig lösl.	s. wenig lösl.
2	1 : 0,01	8 ccm 0,04 n	1,98	6,09[4]	5,30[4]		wenig lösl.	reichlich lösl.	wenig löslich	wenig löslich
3	1 : 0,02	16 " "	2,16	9,12[4]	4,41[4]		" "	" "	mässig "	mässig "
4	1 : 0,03	24 " "	2,12	11,60	3,96	0,25	" "	löslich	" "	" "
5	1 : 0,04	32 " "	2,02	14,41	4,81	0	" "	"	reichlich "	lösl. (Trübg.)
6	1 : 0,05	40 " "	2 10	15,97	6,80	0,33	reichl. "	"	löslich	" "
7	1 : 0,06	48 " "	2,10	16,61	6,58	0,34	" "	"	mässig "	"
8	1 : 0,07	56 " "	2,14	17,97	7,60	0,50	" "	"	" "	"
9	1 : 0,08	64 " "	2,08	22,96	11,13	0,66	lösl. (Trübg.)	"	" "	"
10	1 : 0,09	72 " "	2,13	22,97	11,71	0,54	" "	"	" "	"
11	1 : 0,1	8 ccm 0,4 n	2,05	19,18	7,38	0,47	löslich(Trübg.)	löslich	mässig löslich	löslich
12	1 : 0,2	16 " "	1,73	29,55	29,77	0,60	" " [5]	" [5]	" " [5]	" [5]
13	1 : 0,3	24 " "	1,13	44,40	60,08	0,90	" " [5]	" [5]	" " [5]	" [5]
14	1 : 0,4	32 " "	0,97	52,32	107,5	0,60	" " [5]	" [5]	" " [5]	" [5]
15	1 : 0,5	40 " "	[6]	[6]	[6]					
16	1 : 1	80 " "	nur wasserlösliche			nur wasserlösl. Oxydationsprodukte				
17	1 : 2	160 " "	Oxydationsprodukte			" "				

[1] Kupferzahl = g reduziertes Kupfer auf 100 g aschenfreie Substanz (Schwalbe). Ausführung nach Hägglund, Pap. Fabr. 17, 301.
[2] Aciditätszahl = ccm n/100 Natronlauge auf 1 g aschenfreie Substanz. (Schwalbe u. Becker B. 54, 545.)
[3] Die unlöslichen Rückstände sind stark gequollen. — [4] Nicht auf Aschengehalt korrigiert. — [5] schwache Gelbfärbung.
[6] Zur Untersuchung unzureichende Ausbeute an Oxycellulose.

III. Oxydation mit Kaliumpermanganat. (Ausgangsmaterial Baumwolle.)

Die Baumwolle wurde vor der Auflösung bei 0° mit 10prozentiger Natronlauge merceresiert, von der alkalischen Lösung scharf abgepresst, sorgfältig neutral gewaschen und lufttrocken verarbeitet. Zur Bestimmung des Trockengewichtes wurde ein aliquoter Teil noch mit Essigsäure und Wasser gewaschen und bei 105° zur Gewichtskonstanz gebracht.

Je 20 Gramm so behandelter Baumwolle wurden mit 12 g kristallisiertem Kupfersulfat, 150 ccm 25prozentigen Ammoniak und 20 ccm 15prozentiger Natronlauge durchgeknetet und dann mit 600 ccm einer Kupferhydroxydlösung geschüttelt. Letztere wurde nach Gibson[24] durch Sättigen von 25prozentigem Ammoniak mit Kupferhydroxyd hergestellt und enthielt 10g Kupfer im Liter. Von geringen Spuren ungelöster Cellulose wurde durch Asbest abfiltriert und die Lösung auf 2 Liter aufgefüllt.

Von der Lösung wurden jeweils 270 ccm entsprechend 15 Millimol = 2,43 g Cellulose in der unter II. beschriebenen Weise mit Permanganatlösung oxydiert. Wenn das Oxydationsmittel verbraucht war, wurde die Lösung unter Kühlung mit schwefliger Säure versetzt und mit Schwefelsäure langsam kongosauer gemacht.

Es wurden zwei Versuchsserien durchgeführt und für jede derselben eine einheitliche Celluloselösung benutzt. Die Versuche einer Serie wurden immer gleichzeitig aufgearbeitet.

a. Die in Wasser unlöslichen Oxydationsprodukte.

(Tabelle II und III.)

Soweit sich aus den Oxydationsgemischen mit Säure unlösliche Oxycellulosepräparate ausfällen liessen, wurden diese durch ein gehärtetes Filter abfiltriert und solange durch abwechselndes Aufschlämmen in Wasser und gelindes Absaugen ausgewaschen, bis Lackmus von der entstandenen Paste nicht mehr gerötet wurde. Dann wurden die Rückstände mit Wasser zu einer dünneren Paste angerieben, in Flaschen aus Jenaer Glas gefüllt und mehrere Stunden auf der Maschine bis zur vollständigen Homogenisierung geschüttelt. Letzteres geschah auch vor jeder Entnahme zu den Analysen. Der Trockengehalt der Pasten wurde in besonderen Proben durch Konstanttrocknen in der Pistole über siedendem Aceton bei

[24] Journ. Chem. Soc. 117, 479.

Tabelle II.

2,43 g Baumwollcellulose, entnommen einer vier Tage alten Kupferoxydammoniaklösung.

Nr.	Molares Oxydat.-Verhält. $C_6H_{10}O_5$:O	Angewandt ccm K Mn O_4	Ausbeute an Oxycellulose			Kupferzahl[3]	Acidität szahl[3]	Aschengehalt	Reaktion m. Naphtoresorcin und Salzsäure[4]	Färbung[6]	Färbung[7]	Löslichkeit in Natronlauge[5]			
			g	% [1]	% [2]			%				5 %	10 %	15 %	20 % NaOH
18	1 : 0	0	2,26	93,0	100	4,35	3,08	0,2	negativ			fast unlösl.	s. wenig lösl.	wenig lösl.	fast unlösl
19	1 : 0,025	15 ccm 0,05 n	2,28	93,7	101	5,16	3,56	0,3	schw.			" "	wenig "	mäss. lösl.	mäss. lösl.
20	1 : 0,05	30 " "	2,25	92,6	99,6	8,15	4,32	0,3	"			wenig lösl.	mässig "	reichl. "	reichl. "
21	1 : 0,075	45 " "	2,04	83,8	90,1	12,19	4,52	0,3	"			" "	reichl. "	fast "	fast "
22	1 : 0,1	60 " "	1,94	79,9	85,9	12,18	5,21	0,8	"			" "	" "	lösl.(Trüb.)	lösl.(Trüb.
23	1 : 0,15	90 " "	1,13	46,4	49,8	22,06	10,13	0,9	starke			löslich	lösl.(Trüb.)	löslich	löslich
24	1 : 0,2	120 " "	1,47	60,5	65,0	25,04	37,09	0,7	"			(Trübung)	löslich		
25	1 : 0,25	18,75 ccm 0,4 n	1,56	65,7	69,0	25,76	47,62	0,9	"			löslich	"	"	"
26	1 : 0,3	22,5 " "	0,98	40,4	43,5	32,02	55,05	1,5	"			"	"	"	"
27	1 : 0,4	30 " "	0,31	12,8	13,8	39,06	77,60	1,0	"			"	"	"	"

[1] bezogen auf absolut trockene eingewogene Cellulose.
[2] bezogen auf ausfällbare Cellulose.
[3] wie Tabelle I.
[4] nach B. Tollens B. 41, 1788.
[5] Die unlöslichen Rückstände stark gequollen.
[6] Kein deutliches Spektralband bei D.
[7] Scharfes Band bei D.

Erst die letzten drei Versuche zeigten deutliche Reaktion mit Metylorange und Kochsalzlösung.[25]

[25] Reaktion auf Oxycellulose, nach Schwalbe und Becker B. 54, 545.

12 mm Druck ermittelt. Dieselben Proben dienten nachher zur Bestimmung des Aschengehaltes.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. In der ersten (Tabelle II) wurden neben den üblichen Daten die Löslichkeit der Oxycellulosepräparate in Natronlauge, in der zweiten (Tabelle III) das Verhalten gegen Glykuronsäure-Reagenz geprüft.

Aus der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials (Filtrierpapier, Baumwolle), der Isolierungsart der Oxycellulose (Trocknung bzw. Aufarbeitung als Paste) und dem verschiedenen Alter der Lösungen erklärt sich der Umstand, dass die Analysenzahlen der unter II beschriebenen Präparate (siehe Tabelle I) höher liegen als die der folgenden Versuchsreihen, die ihnen im Oxydationsgrad entsprechen; doch ist zu beachten, dass die Abhängigkeit der jeweils gefundenen Daten vom Oxydationsgrad (vergl. auch die Kurvenbilder im theoretischen Teil) in allen Versuchsreihen dieselbe ist.

Tabelle III.

Je 2,43 g Baumwollcellulose, entnommen einer drei Tage alten Kupferoxydammoniaklösung.

Nr.	Molares Oxydat.-Verhält. $C_6H_{10}O_5$: O	Angewandt ccm $KMnO_4$	Ausbeute g	Ausbeute % [1]	Kupfz.-zahl [2]	Acid.-zahl [2]	Aschengehalt %	Reaktion mit Naphtoresorcin und Salzsäure [3]
28	1 : 0	0	2,11	86,6	4,99	4,28	0,31	negativ
29	1 : 0,1	7,5 ccm 0,4n	1,96	80,7	13,63	14,40	0,60	k.d. Spektralb. b.
30	1 : 0,35	26,25 „ „	1,23	50,5	31,65	63,78	1,6	stark positiv

[1] wie Tabelle II[1].

[2] berechnet wie in Tabelle I.

[3] auf Glykuronsäure nach B. Tollens B. 41, 1788.

Nr. 28 gab keine, 29 ganz schwache Reaktion mit Methylorange und gesättigter Kochsalzlösung. Nr. 30 färbte Methylorange schwach rosa, auf Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung stark rosa.

b. Die wasserlöslichen Oxydationsprodukte.

(Tabelle IV.)

Um einen Einblick in den Charakter der löslichen Oxydationsprodukte zu gewinnen, wurde das Filtrat einer Oxycellulose und die Reaktionlösungen von mehreren Versuchen, bei denen so weit oxydiert wurde, dass sich mit Säuren nichts mehr ausfällen liess, der Dialyse durch Pergamentpapier, z. T. unter Anwendung des Gutbierschen Rührdialysators unterworfen, bis sie sulfat- und

kupferfrei waren. Dabei diffundierten gleichzeitig mit den anorganischen Salzen sicher auch Anteile an organischer Substanz hinaus und zwar besonders Produkte weitergehenden Abbaus, die damit der Untersuchung entgingen. Die Dialysenrückstände wurden im Vakuum eingeengt, auf 100 aufgefüllt, und in aliquoten Anteilen auf Kupferzahl, Aciditätszahl und Trockenrückstand untersucht. Die Lösungen waren schwach grünlich, die Trockenrückstände goldgelb bis braun gefärbt. Sämtliche Lösungen gaben starke Reaktion auf Glykuronsäure mit Naphtoresorcin-Salzsäure. Die Verschiedenheit der Ausbeuten erklärt sich aus der verschiedenen Art der Dialyse.

Tabelle IV.

Kupferzahl, Acidität und Trockenrückstand der Dialysenrückstände.

Mol. $C_6H_{10}O_5$ / Mol. O	Angewandt Millimol $C_6H_{10}O_5$	Kupferzahl[1]	Aciditätszahl[1]	Ausbeute (Trockenrückstände)
1 : 0,35[2]	14,5	39,50	ca. 150[4]	0,217 g 9,3 %
1 : 0,45[3]	15	75,45	ca. 160	0,228 g 9,4 %
1 : 0,75	15	84,04	ca. 166	0,219 g 9,0 %
1 : 0,75	15	73,19	—	0,725 g 30 %
1 : 2	15	41,52	ca. 240	1,409 g 58 %[5]

[1] bezogen auf Trockenrückstand;
[2] Filtrat einer Oxycellulose;
[3] vorher geringe Menge Oxycellulose abfiltriert;
[4] unsicher wegen auftretender Verfärbungen;
[5] Rührdialysator.

c. Nachweis von Glykuronsäure als Cinchoninsalz.[26]

Ein Anteil des auf dem Wasserbade eingedampften Dialysenrückstandes des letzten Versuches in Tabelle IV ($C_6H_{10}O_5$ zu O = 1 : 2) wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, und mit Bariumhydroxyd gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung noch einmal mit Tierkohle behandelt und mit Bariumhydroxyd gefällt. Der Niederschlag wurde jetzt mit wenig verdünnter Schwefelsäure behandelt, von Bariumsulfat abfiltriert, das Filtrat unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierten Ammoniaks zur Neutralisation im

[26] C. Neuberg, B. 33, 3320.
[27] Bei diesem Oxydationsverhältnis lässt sich mit Säuren keine wassetlösliche Oxycellulose mehr fällen.

Vakuum eingedampft, mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, um die vorhandenen organischen Säuren in Freiheit zu setzen und mit Alkohol aufgenommen. Die ausfallenden Salze ($(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$) wurden abfiltriert, und Cinchonin in das heisse alkoholische Filtrat eingetragen. Dann wurde auf dem Wasserbad eingedampft, aus dem mit Wasser aufgenommenen Rückstand überschüssiges Cinchonin durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform entfernt, und das entstandene glykuronsaure Cinchonin aus wenig Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt 204°. Mischschmelzpunkt 204°. Ausbeute 16% bezogen auf Trockenrückstand der Dialyse. 9% bezogen auf Cellulose. Aus den Mutterlaugen kristallisieren bei langsamen Eindunsten weitere geringe Mengen verunreinigter Substanz in Nadeln aus.

d. Versuch eines unmittelbaren Nachweises von gepaarten Glykuronsäuren im Oxydationsgemisch.

Eine frische Lösung aus 5 g Baumwolle in Kupferoxydammoniak, hergestellt nach der Vorschrift unter III, wurde im Verhältnis Mol $C_5H_{10}O_5$ zu Mol O von 1 : 1,27 mit 145 ccm 0,4n Kaliumpermanganatlösung oxydiert, nach Zusatz von schwefliger Säure mit Salzsäure und zum Schluss mit Essigsäure und Natriumacetat genau neutralisiert, und mit Bleiacetat unter Zusatz von basischem Bleikarbonat gefällt. Der entstehende Niederschlag wurde gründlich mit Wasser gewaschen, in Wasser aufgeschlämmt und unter Zusatz von Calciumkarbonat (zur Erhaltung der neutralen Reaktion) mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Bleisulfid wurde im Vakuum eingeengt unter Zusatz von Kochsalz und Natriumacetat zur Entfernung von kolloidem Bleisulfid. Die Lösung wurde auf 100 aufgefüllt und in je 10 ccm mit Fehlingscher Lösung auf ihr Reduktionsvermögen untersucht, wobei ein Teil der Proben zuvor 10 Minuten lang mit 20 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure gekocht wurde. Die Lösung war frei von Mangano- und Sulfidion.

Verbraucht ohne Behandlnng mit Säure 5,24; 5,57 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$

Verbraucht nach 10 Minuten langem Kochen mit 20 ccm 20prozentiger H_2SO_4 8,70; 8,62 ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$.

II. Abhandlung.

Untersuchungen über die Metallschädlichkeit von Papieren.

Theoretischer Teil.

1. Allgemeines über die Metallschädlichkeit von Papieren.

Die Erscheinung, dass Papiere die blanke Oberfläche von Metallgegenständen bei längerer Berührung angreifen bzw. zum Anlaufen bringen, führt häufig zu Missständen bei der Verwendung von Papier, beispielsweise zum Einhüllen feiner Stahlwaren oder leonischer Fabrikate oder bei der Herstellung und Lagerung von Blattmetall.

Die Aufgabe der Papierprüfung besteht hier im Nachweis „metallschädlicher Bestandteile". Sie wird bekanntlich in vollkommener Weise erfüllt durch die zuerst von Stockmeier[1] vorgeschlagene Prüfung durch den praktischen Versuch. Es werden Proben des zu untersuchenden Papiers in inniger Berührung mit polierten Metallplatten gehalten und beobachtet, ob deren Oberfläche angegriffen wird.

Diese Methode hat aber einen grossen Nachteil: die lange Zeitdauer; denn im allgemeinen kann man ein Papier erst dann als einwandfrei betrachten, wenn es nach mindestens dreiwöchentlicher Berührung kein Anlaufen der Metallplatte hervorgerufen hat.

In der Praxis besteht daher ein lebhaftes Bedürfnis für ein rasch ausführbares Verfahren, und es war der Zweck vorliegender Arbeit, die hiefür in Betracht kommenden analytischen Methoden auf ihre Anwendbarkeit zu untersuchen, wobei besonderes Augenmerk auf die Möglichkeit von Verbesserungen gerichtet werden sollte. Als Standard diente die oben erwähnte, unbedingt zuverlässige Metallkontaktprüfung (Ausführung siehe Versuchsteil).,

[1] W. Herzberg, Papierprüfung, 5. Aufl. 1921, S. 175—176; H. Stockmeier P. Z. 1892, Nr. 89; ferner Klemm, W. B. 1909, 1675.

Die Untersuchung erstreckte sich in erster Linie auf im Handel befindliche Sorten von Pergamynpapier, die sich zum Teil als metallschädlich erwiesen. In geringerem Masse wurde zum Vergleich Pergament-, Pergamentersatz-, Kalikopapier und künstlich mit metallschädlichen Stoffen präpariertes Filtrier- und Pergamynpapier herangezogen.

Der Hauptteil der Untersuchung befasst sich mit der bei weitem wichtigsten und häufigsten Ursache der Metallschädlichkeit, dem Gehalt an sauren Bestandteilen. Fernerhin werden einige Beobachtungen zur Frage der Metallschädlichkeit von sulfidisch gebundenem Schwefel mitgeteilt.

Die alte Ansicht, ein Papier genüge schon den Anforderungen, wenn es nur „frei von Chlor und freier Säure" sei (Prüfung durch die Jodstärke- bzw. Kongoreaktion), ist im Schrifttum bereits wiederholt als irrig gekennzeichnet worden, so besonders von H. Stockmeier[2] und von W. Herzberg,[3] abgesehen davon, dass diese Beimengungen bei den heutigen Fabrikationsmethoden höchstens in Ausnahmefällen (freie Mineralsäuren z. B. bei Pergamentpapieren) vorkommen dürften, zumal solche Papiere kaum haltbar sind.

Demgegenüber enthalten fast alle Papiere Bestandteile schwach saurer Natur, die nicht auf Kongofarbstoff, wohl aber von gewissen Mengen an auf Lackmus reagieren. Meist handelt es sich um hydrolytisch gespaltene und daher sauer reagierende Salze, vornehmlich Alaun, die durch die Leimung in das Papier hineinkommen. Auch das Vorkommen organischer Säuren liegt im Bereich der Möglichkeit.

Die Summe dieser schwächer sauren Bestandteile einschliesslich der allenfalls vorhandenen freien Mineralsäuren lässt sich als „Gesamtsäurewirkung" durch Titration feststellen. Hierfür hat Vandevelde[4] den Begriff des Säurekoeffizienten (s. u. S. 43) eingeführt.

Da nun die Titration immer nur die Säuremenge anzeigt, gleichgültig, ob es sich um schwache oder starke Säuren handelt, andererseits aber hier das Anlaufen des Metalls zweifellos auf einer Oxydation durch den Luftsauerstoff beruht, die durch Säure le-

---

[2] P. Z. 1893. Nr. 84.

[3] Papierprüfung, 5. Aufl. 1921, S. 173; vgl. aber Ullmann, Encyklopädie der techn. Chemie VIII, 684 (1920).

[4] Revue des Bibliothèques et Archives de Belgique, 1906, IV, 77; W. B. 06, 2642 s. b. Herzberg S. 172.

diglich nach Massgabe der herrschenden Wasserstoffionenkonzentration katalytisch beschleunigt wird, so wird die Bestimmung der aktuellen Acidität des Papiers im allgemeinen besser Aufschluss über die Metallschädlichkeit geben als die titrierbare Säuremenge.

Unter diesem Gesichtspunkte haben neuerdings, während die vorliegende Arbeit im Gange war, Schleicher und Rössler[1] eine gute Methode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Papieren (Betüpfeln mit Indikatorlösungen) ausgearbeitet. Trotzdem dürfte die Anschauung dieser Autoren, wonach die Titration im wesentlichen zu verwerfen sei, zu weit gehen.

Sobald es sich nämlich, wie es in der Praxis vielfach der Fall ist, immer um die Prüfung ein und derselben Papiersorte und damit um die Bestimmung derselben sauren Beimengung unter auch sonst ähnlichen Bedingungen handelt, muss die Titration ein ebenso guter Gradmesser der Acidität sein als die p_H-Messung. Tatsächlich wurde auch in dieser Untersuchung bei den Pergamynpapieren nie eine andere schädigende Beimengung als Alaun gefunden. Dessen Wirkung ist natürlich von den sonstigen Verhältnissen im Papier (Zustand der Cellulose, Neutralsalze usw.) abhängig, doch wird auch diese Beeinflussung innerhalb ein und derselben Papiersorte bei gleichem Fabrikationsgang im allgemeinen als sehr ähnlich angesehen werden können.

Ausserdem können, wie gezeigt werden wird, Fälle vorkommen, wo die Schädlichkeit eines Papieres durch die Titration erkannt wird, das gemäss dem Ergebnis der p_H-Bestimmung nach Schleicher und Rössler als unschädlich bezeichnet werden müsste.

Schliesslich kann, worauf auch Schleicher und Rössler hinweisen, die Titration bei gefärbten Papieren von Wert sein, wo sich die kolorimetrische p_H-Bestimmung nicht durchführen lässt.

II. Ermittlung der Acidität durch Titration.

Als Hauptziel dieser Arbeit sollte versucht werden, die obere Grenze des Säuregrads festzustellen, bis zu der ein Papier als sicher unschädlich gelten darf, ferner die untere Grenze, von der an ein Papier mit Sicherheit als schädlich angesprochen werden kann. Soweit es sich um die Säuremenge handelt, standen hierzu die von Vandevelde[5] und Edlund[6] angegebenen Methoden zur Verfügung, die beide wässerige Auszüge des Papiers mit Phenol-

[5] P. F. 1925, Dissertation B. Rössler, Aachen 1924.
[6] P. F. 1910, 765 s. Herzberg S. 172.

phtalein bzw. Tropäolin als Indikator titrieren. (Edlund mit n-Kalilauge, Vandevelde mit n/10 Barytlauge.)

Die Methode von Vandevelde hat den Vorteil grosser Einfachheit bei geringen Versuchsfehlern. Doch zeigte sich bei der Titration einer grösseren Reihe von Papieren im Vergleich zu den Proben am Metallkontakt, dass zwischen den Koeffizienten stark schädlicher und unschädlicher Papiere ein verhältnismässig breiter Unsicherheitsbereich besteht, in dem man aus den Koeffizienten keinen Schluss auf die Metallschädlichkeit ziehen kann, weil dort die Koeffizienten schädlicher und unschädlicher Papiere durcheinander liegen.

Es sollte deshalb versucht werden, die Titration durch Variation der Versuchsverbindungen so zu modifizieren, dass die Ergebnisse bei Wahrung der geringen Fehlergrenze der Originalausführung besser mit den Proben am Metallkontakt übereinstimmten. Da nun erfahrungsmässig nach den Angaben von Vandevelde nur ein Teil der im Papier enthaltenen Säure zur Titration kommt, während der Rest mit den Schnitzeln verworfen wird, bestand die Hoffnung, bessere Resultate zu erzielen, wenn es gelänge, die gesamte Säure zur Titration zu bringen. Im Hinblick auf dies Ziel wurden die Versuchsbedingungen weitgehend modifiziert, und die an einem Pergament- und einem Pergamynpapier erhaltenen Ergebnisse zunächst auf ihre Fehlergrenze hin untersucht. So wurde das Papier mit der Extraktionsflüssigkeit zusammen titriert, und zwar in der ursprünglichen Schnitzelform oder in fein zerfasertem Zustand, wie er sich durch Schütteln mit Kugeln auf der Maschine oder durch Mahlen in der Kugelmühle erreichen liess; ferner wurden diese Bedingungen mit einer vorherigen Extraktion kombiniert. Als sehr unangenehme Fehlerquellen treten hierbei Glasalkalität und Luftkohlensäure auf. Es erwies sich als unmöglich, zu einer befriedigenden Übereinstimmung der Resultate gleicher Versuche zu kommen, wenn die Papiermasse selbst in irgend einer Form mittitriert wurde. Dagegen liess sich bei öfterer (am besten dreimaliger) Extraktion des Papiers in Form von Schnitzeln und Titration lediglich der Extrakte eine befriedigende Übereinstimmung der Werte erzielen; doch war die Verbesserung gegenüber der Vandeveldeschen Methode sowohl hinsichtlich der Fehlergrenze als hinsichtlich der Übereinstimmung mit der Metallkontaktprobe nur gering. Da eine solche dreimalige Extraktion und Titration bei Zimmertemperatur drei Tage dauert, wurde zur Beschleunigung des Verfahrens eine Ex-

traktion in der Hitze versucht. Den Gewinn an Zeit muss man dann aber wieder mit einer geringeren Genauigkeit — auch der Übereinstimmung mit den Proben am Metallkontakt — bezahlen als beim Verfahren in der Kälte. Dies wird selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass zwar auf diese Weise der Alaun in Papier annähernd restlos hydrolysiert wird, dass aber andererseits wechselnde Mengen von Harzsäuren gelöst werden und zur Titration kommen. Die Harzsäuren erwiesen sich aber, wie unten gezeigt wird, als unschädlich gegen Metall.

Wie sich empirisch bei Versuchen mit 26 dem Handel entnommenen Papieren zeigte, liegen die Grenzen der oben erwähnten Zone der Unsicherheit bei der Titration nach Vandevelde zwischen den Koeffizienten 3,7—5,5 bei dreimaliger Extraktion in der Kälte zwischen 10—13, in der Hitze zwischen 13—21.

III. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration

1. nach Schleicher und Rössler.[7]

Die Wasserstoffionenkonzentration in Papier schätzte man seit langem ganz roh nach der Reaktion, die aufgetropfte Kongo- oder Lackmuslösung oder aufgepresstes feuchtes Kongo- oder Lackmuspapier gibt. Wesentlich verfeinert wurde diese Probe durch eine Untersuchung von Schleicher und Rössler, die im Verlaufe dieser Arbeit erschien und deren Ergebnisse sogleich auf sämtliche zur Verfügung stehenden Papiere angewandt wurden. Nach der Vorschrift der genannten Autoren wurden auf das zu untersuchende Papier Lösungen der Indikatoren Neutralrot, Methylrot und Methylorange aufgetropft und aus der entstehenden Umschlagsfarbe der zugehörige Wasserstoffexponent ermittelt. Wie sich bei der Anwendung dieser Methode zeigte, lassen sich die Umschlagsfarben in je vier Stufen einteilen, deren p_H um etwa 0,3—0,5 Einheiten auseinander liegt.

Nach Schleicher und Rössler sollen Papiere mit einem p_H grösser als 4 gegen Stahl unschädlich sein. Bei den Versuchen gegen Kupfer, welches wir für die Metallkontaktprobe ausschliesslich verwendeten (s. Vers.-Teil), zeigte sich nun, dass Papiere mit einem p_H kleiner als 4 sich als unbedingt schädlich erwiesen, von denen mit $p_H = 4{,}2$—$4{,}4$ eines nur sehr wenig, die anderen ausgesprochen schädlich waren. $p_H = 4{,}5$ haben schädliche neben

[7] P. F. 1925, Dissertation B. Rössler, Aachen 1924.

unschädlichen Papieren und selbst unter denen mit $p_H = 5$ war eines (Nr. 12) stark schädlich. Ein p_H grösser als 5 kam nicht vor; wahrscheinlich überdeckte hier die Reaktion der Luftkohlensäure die wahren Verhältnisse im Papier. Also auch diese Probe lässt an der Grenze von schädlich und unschädlich, im wichtigsten Bereich, keinen sicheren Schluss auf die Metallschädlichkeit eines Papieres zu.

2. Versuch der kolorimetrischen p_H-Bestimmung im Extrakt.

Es wurde nun auch hier versucht, vom Papier auf den Extrakt überzugehen, da das p_H einer Lösung, z. B. im Bjerrum-Arrheniusschen Doppelkeilkolorimeter weit genauer bestimmt werden kann. Da bei diesen Versuchen sich Luftkohlensäure und Glasalkalität als ausserordentlich störend erwiesen, wurde ein Apparat konstruiert, der es gestattete, unter vollkommenem Luftabschluss und ausschliesslich in Jenaer Glasgeräten zu arbeiten. In diesem wurde der Papierextrakt hergestellt, filtriert, abgemessen und nach Zugabe des Indikators im Kolorimeter untersucht. Aber auch hier waren die Versuchsfehler grösser als die gemessenen Unterschiede zwischen den einzelnen Papieren, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass der Indikatorenfehler — der Indikator unterliegt als Salz einer starken Base mit einer schwachen Säure weitgehender Hydrolyse, ist also im Stande, die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung zu ändern — bei derartig stark verdünnten ungepufferten Lösungen incht gestattet, die sonst mit dem Apparat erreichbare Genauigkeit von 0,02 p_H-Einheiten innezuhalten. Es wird daher im Versuchsteil nicht näher auf diese Versuche eingegangen werden.

3. Anwendung der Dr. Wulffschen Indikatorfolien.

Eine recht brauchbare Prüfung auf die Wasserstoffionenkonzentration erlauben die neuen, von der Firma F. u. M. Lautenschläger, Berlin, in den Handel gebrachten Indikatorfolien nach Dr. Wulff. Es handelt sich um Streifen aus Celluloseacetat, die mit verschiedenen Indikatoren getränkt sind und in drei Ausführungen den p_H-Bereich von 2,6—9,0 umfassen. Diese Folien wurden in das vorher befeuchtete Papier eingewickelt und unter starker Pressung über Nacht in säurefreier feuchter Atmosphäre aufbewahrt. Am nächsten Morgen wurde dann mit den zugehörigen Vergleichsskalen das p_H bestimmt und das Ergebnis mit der Kupferkontaktprobe verglichen. Alle Papiere, die hierbei ein p_H kleiner als 5 zeig-

ten, waren auch metallschädlich, alle die ein p_H von 5 oder mehr hatten, waren unschädlich mit alleiniger Ausnahme eines ausserordentlich schwach schädlichen Papiers, das ein p_H von 5,4 ergab.

Die Probe mit Folien lässt sich mit Pergamyn- und Pergamentersatzpapieren gut durchführen, sie bildet hier den weitaus besten Wegweiser und ist auch der Rösslerschen Probe überlegen. Bei Pergamentpapieren versagt sie anscheinend wegen der schweren Benetzbarkeit der Folien infolge des besonders starken Quellungsvermögens dieser Papiere.

4. Alaunprobe von Strachan.[8]

Im Jahre 1911 ist von J. Strachan zur Prüfung auf Alaun in Papier ein Weg angegeben worden, der darin besteht, dass man auf das Papier eine 20prozentige Lösung von Jodkalium auftropft und die allenfalls auftretenden gelben bis roten Färbungen beobachtet. Ihre Entstehung beruht darauf, dass durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs Jod entsteht; es ist einleuchtend, dass diese Reaktion nur von einer gewissen Wasserstoffionenkonzentration an merklich vor sich geht und mit deren Erhöhung weiter zunehmend im Verhältnis zu dieser beschleunigt wird, was sich dann an der Intensität der eingetretenen Jodfarbe nach einer bestimmten Zeit zu erkennen gibt. Die Alaunprobe wurde auf sämtliche verfügbaren Papiere angewandt und die Ergebnisse mit denen der Metallkontaktproben verglichen. Es stellte sich heraus, dass fast alle schädlichen Papiere (ausgenommen sind das mittelschädliche Nr. 20 und die äusserst schwach schädlichen Nr. 7 und 9) hellgelbe bis tiefrotbraune Färbungen zeigten und zwar in Abstufungen, die der Einwirkung auf Kupfer etwa parallel gehen. Unschädliche Papiere reagierten in keinem Falle. Bei gefärbten Papieren ist die Reaktion — ebenso wie die mit Indikatoren — nicht zu erkennen; bei einem schwach gefärbten schwach schädlichen Papier (Nr. 19) trat eine verhältnismässig zu starke (rotbraune) Farbe auf; hier war indessen Farbstoff in Lösung gegangen, denn eine ähnliche schwächere Farbe stellte sich auch ein, als man die Jodkaliumlösung durch 20 Prozent Kochsalzlösung ersetzte. Bei gefärbten oder vermutlich gefärbten Papieren empfiehlt sich also auf jeden Fall ein derartiger Kontrollversuch mit Kochsalzlösung, die keinen Fleck hinterlassen darf, wenn man aus der mit Jodkaliumlösung erhaltenen Färbung wichtige Schlüsse auf die Metallschädlichkeit ziehen will.

[8] Chem. News 103, 193—195.

IV. Versuche mit Papieren bekannten Säurengehalts und Versuche zur Klärung der Ursachen der Metallschädlichkeit.

a) Untersuchung der Säurewirkung.

1. Mit Säuren verschiedener Konzentration und Stärke getränkte Papiere.

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten die Methoden der Bestimmung der Säuremenge und des p_H an aus der Praxis stammenden Papieren studiert worden waren, war es von Interesse, an künstlich mit bestimmten Säuremengen getränkten Papieren den Erfolg dieser Methoden zu beobachten. Zu diesem Zweck wurde Filtrierpapier mit n/10, n/100, n/1000 Schwefelsäure und n/10, n/100, n/1000 Adipinsäure getränkt und die aufgenommene Säuremenge durch Wägung ungefähr festgestellt. Die Papiere wurden an der Luft getrocknet und dann titriert.

Dabei stellte sich heraus, dass bei Papieren, die mit verhältnismässig konzentrierten oder sehr verdünnten Säuren getränkt waren, das Titrationsergebnis mit der Theorie annähernd übereinstimmt. Das beruht vermutlich darauf, dass bei den konzentrierteren Säuren der von der Faser festgehaltene Anteil im Verhältnis zur in den Extrakt übergehenden Säuremenge klein ist. Bei den stark verdünnten Säuren müsste das Gegenteil der Fall sein, doch gleicht die hier mittitrierte Kohlensäure den dadurch entstehenden Fehler wieder aus. Aus den Papieren, die mit Säuren mittlerer Konzentration getränkt waren, konnte nur ein Teil der Säure extrahiert werden und zwar betrug dieser bei Schwefelsäure ungefähr 1/3, bei Adipinsäure ungefähr 2/3.

Der Vergleich mit der Metallkontaktprobe zeigte, dass die Schwefelsäure sich bei gleicher Konzentration — wie ja auch nicht anders zu erwarten war, — als stärker schädlich erweist als die Adipinsäure.

2. Natur der schädigenden Säuren.

Bei der Beantwortung der Frage nach der Art der schädigenden Säure wurden diejenigen Säuren, die bei der Leimung ins Papier gelangen, die Harzsäuren und Alaun, besonders beachtet. Die Unschädlichkeit der Harzsäuren liess sich leicht nachweisen. Filtrierpapier, das mit einer alkoholischen, an Säuregehalt ungefähr

zehntelnormalen Kolophoniumlösung getränkt war, zeigte sich nach dem Trocknen an der Luft vollkommen unschädlich gegen Kupfer.

Aluminium- und Sulfation liess sich qualitativ in allen darauf geprüften Papieren nachweisen. Bei einem stark metallschädlichen Pergamynpapier wurde das Sulfation im Extrakt und das Aluminium in der Asche quantitativ bestimmt. Es ergab sich, dass ungefähr doppelt soviel Sulfation vorhanden war, als zur Erklärung der in einem gleichen Extrakt durch Titration festgestellten Säuremenge nötig war, wenn man alle Säure als Schwefelsäure berechnete und dass ferner Aluminiumoxyd in noch weit grösserem Überschuss zugegen war. Daraus ist zu schliessen, dass die Gesamtmenge an Sulfation als Aluminiumsalz vorliegt. Qualitativ konnte ferner Chlorion nachgewiesen werden, die Probe auf Oxalsäure im Extrakt blieb negativ. Ausserdem enthielt der Exrrakt geringe Mengen von Harzsäuren und Spuren einer Silberion reduzierenden Substanz. Auf abgebaute Cellulosen wurde durch Bestimmung der Kupferzahl geprüft. Sie wurde bei einem metallschädlichen Pergamynpapier zu 0,1 bestimmt, gibt daher keinen Anlass auf besondere Mengen von Abbauprodukten zu schliessen.

Zur weiteren Prüfung auf lösliche organische Säuren (Essigsäure etc.) wurden 100 g desselben Papiers in der Hitze erschöpfend mit Wasser ausgezogen und die vereinigten Auszüge im Flüssigkeitsextraktor mit Äther behandelt. Als der Äther unter Aufnehmen mit Wasser abdestilliert wurde, schieden sich im Wasser Harzsäuren ab. Die wässerige Lösung zeigte einen sehr geringen titrierbaren Säuregehalt, doch liess sich neben den Harzsäuren auch hier nach den üblichen Methoden weder Oxalsäure noch Essigsäure mit Sicherheit nachweisen. Aus alledem geht hervor, dass zwar an der Acidität verschiedene Faktoren beteiligt sein können, dass in dem Alaungehalt aber zum mindesten die Hauptursache der Metallschädlichkeit zu suchen ist.

b) Verhalten von Papieren von hohem Sulfidschwefel- und wechselndem Säuregehalt gegen Kupfer.

Für die Beurteilung der metallschädlichen Wirkung sulfidischen Schwefels wird es nötig sein, zwischen den verschiedenen Metallen zu unterscheiden. Wie Herzberg[9] annimmt, dürften Papiere mit derartigen Beimischungen gegen Silber schädlich und gegen Stahl verhältnismässig unschädlich sein. Im Anschluss an

[9] Papierprüfung, 5. Aufl. S. 173 — 175.

frühere Beobachtungen von L. Kalb und V. Schöller,[10] dass Papiere mit sogar sehr hohem Schwefelgehalt (Kalikopapiere mit Zinksulfid bezw. Lithopone) gegen Kupfer und unechtes Blattgold gänzlich unschädlich sein können, wurden systematische Versuche in dieser Richtung angestellt. Es wurde ein an sich unschädliches Pergamynpapier mit einem Aufstrich von Zinksulfid und einem neutralen Bindemittel versehen. Diese Methode wurde gewählt, weil die Darstellung von ungeleimten Papieren eines bestimmten Sulfidgehaltes im Laboratorium nicht gelang; es blieb beim Schöpfen zuviel Sulfid in feiner Suspension im Wasser zurück. Die Versuche hatten folgendes Ergebnis: Papier mit Bindemittel allein erwies sich als unschädlich, ebenso Papier mit Zinkoxyd (und Bindemittel) bestrichen. Ein Aufstrich von Zinksulfid wirkte metallschädlich. Das Zinksulfid reagierte aber an sich deutlich sauer gegen Lackmus. Die schädliche Wirkung des Zinksulfids liess sich durch gleichzeitige Beimischung einer gleichen Menge Zinkoxyd aufheben. Ein geringer Zusatz von Alaunlösung zur Mischung von Zinkoxyd und Zinksulfid änderte nichts am Resultat, da die Acidität des Alauns jedenfalls schon bei der Mischung der Aufstrichlösung von Zinkoxyd aufgehoben wird. Dass dies der Fall ist, geht auch daraus hervor, dass sich eine Lösung von Alaun bei Zugabe von Zinkoxyd als Aufstrich unschädlich gegen Metall zeigte. Die metallschädliche Wirkung eines Aufstrichs von Zinksulfid allein auf Papier wurde dagegen — wie zu erwarten — durch Zugabe von wenig Alaunlösung zur Aufstrichflüssigkeit erhöht.

Eine Titration der künstlich mit Zinkoxyd usw. bestrichenen Papiere liess sich aus den im Versuchsteil angegebenen Gründen nicht durchführen Doch zeigte sich bei Reagenzglasversuchen, dass Mischungen von Zinkoxyd mit Alaun zwar gegen Lackmus neutral reagieren, dass aber Phenolphtalein darin erst nach Zugabe erheblicher Mengen von Natronlauge rot gefärbt wurde. Es liegt hier also Pufferwirkung vor. Papiere, die Füllstoffe basischer Natur enthalten, könnten demnach trotz eines hohen Säurekoeffizienten wegen ihrer geringen Wasserstoffionenkonzentration unschädlich gegen Metall sein, eine Beobachtung, die praktisch an Kalikopapieren (mit Säurekoeffizienten nach Vandevelde von 11, vollkommen unschädlich gegen Kupfer) gemacht wurde. Bei solchen Papieren kann also aus der Titration kein Schluss auf die Metallschädlichkeit gezogen werden, man muss sich hier auf die p_H-Bestimmung beschränken.

[10] Privatmitteilung.

Aus den Versuchen geht also hervor, dass sulfidischer Schwefel nur von einer gewissen Wasserstoffionenkonzentration an eine metallschädliche Wirkung ausüben kann; ob diese Wirkung von entwickeltem Schwefelwasserstoff herrührt, bleibe dahingestellt. Ausserdem liess sich zeigen, dass die metallschädliche Wirkung, sei es, dass sie durch Sulfidschwefel bei Gegenwart saurer Bestandteile, sei es, dass sie durch Säurewirkung allein hervorgerufen wird, durch Zugabe eines geeigneten Stoffes wie Zinkoxyd aufgehoben werden kann.

V. Zusammenfassung der Resultate.

Es wurde an einer Reihe dem Verkehr entnommener Pergamyn-, Pergamentersatz- und Pergamentpapiere untersucht, inwieweit sich die Metallkontaktprobe zum Nachweis metallschädlicher Bestandteile saurer Natur durch rascher ausführbare analytische Methoden der Titration oder Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration ersetzen lässt.

Aus dem Vergleich der Resultate der Metallkontaktprobe mit denen der analytischen Methoden (Tab. XIII) ergab sich, dass keine der letzteren, für sich allein, in allen Fällen einen vollwertigen Ersatz bieten kann.

Für die Metallkontaktprobe wird reines Kupfer als Versuchsmetall empfohlen. Zur Erkennung auch schwacher Metallschädlichkeit ist die Prüfung auf sieben, von sehr schwacher auf zehn Wochen auszudehnen.

Als erlaubte Aciditätsgrenze kann für die Titration nach Vandevelde ein Säurekoeffizient von 4, bei der etwas genaueren Modifikation der Methode, wonach dreimal in der Kälte extrahiert wird, ein Säurekoeffizient von 11 angesehen werden.

Als erlaubte Wasserstoffionenkonzentration hat sich ein p_H von 5 oder darüber ergeben. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration lässt sich gut mit den Dr. Wulffschen Indikatorfolien ausführen. Diese Methode ist im Interesse grösserer Genauigkeit, trotz etwas längerer Zeitdauer, der von Schleicher und Rössler angegebenen vorzuziehen.

Für die rasche Prüfung von Papieren im allgemeinen wird die Kombination von Titration[11] und p_H-Bestimmung empfohlen. Bei Pergamyn- und Pergamentersatzpapieren kann die p_H-Bestim-

[11] Über den Wert det Titration bei Papieren, die basische Füllstoffe enthalten, s. S. 40.

mung mit den Dr. Wulffschen Folien allein genügen. Bei Pergamentpapieren ist dagegen auf die Kombination von Titration und p_H-Bestimmung zurückzugreifen, die hier nach der Methode von Schleicher und Rössler auszuführen ist.

Als Hauptursache der Metallschädlichkeit infolge Acidität ist bei Pergamynpapieren Alaungehalt anzunehmen. Es wird empfohlen, zur Herstellung nicht metallschädlicher Papiere einen Überschuss von Alaun bei der Leimung möglichst zu vermeiden. Die metallschädliche Wirkung der Acidität lässt sich durch Zugabe von Zinkoxyd[12] beseitigen.

Sulfidartig gebundener Schwefel wirkt nur bei gleichzeitigem Vorhandensein einer gewissen Acidität, für die eine untere Grenze vorläufig nicht angegeben werden kann, metallschädlich. Bei Abwesenheit von Acidität bzw. Anwesenheit einer ausreichenden Menge Zinkoxyd ist sulfidischer Schwefel nicht schädlich gegen Kupfer und dessen Legierungen.

Beschreibung der Versuche.

I. Ausführung der Metallkontakt-Prüfung.

Gewöhnlich wird als Versuchsmetall Stahl oder unechtes Blattgold vorgeschrieben.[13] Da Stahl in dem zur Beschleunigung der Prüfung feucht zu haltenden Versuchsraum an sich allmählich rostet und keinen festen Begriff darstellt, weil es leichter und schwerer rostende Stähle gibt, wurde reines Kupfer angewandt, welches in Vergleichsversuchen als ebenso empfindlich befunden wurde, wie das wenig angenehm zu handhabende unechte Blattgold (Kupfer-Zink-Legierung). Kupfer hat ausserdem den Vorteil, dass es je nach der Stärke des Angriffes sehr charakteristische Stufen von Anlauffarben zeigt.

Zur Ausführung der Prüfung wurden zwischen sorgfältig gereinigten[14] Kupferfolien von 0,1 mm Stärke und zirka 5 × 17 cm Format gleich grosse Streifen der zu untersuchenden Papiere in

[12] Wahrscheinlich durch geeignete andere basische Füllstoffe ersetzbar.

[13] W. Herzberg, Papierprüfung 5. Aufl. 1921, S. 176.

[14] Die Folien werden mit starker Oxalsäurelösung gewaschen und mit Seesand abgerieben, bis sie völlig blank sind, sehr gründlich mit fliessendem Wasser, dann mit Alkohol gespült, zwischen Filtrierpapier abgedrückt und auf frischer Filtrierpapierunterlage mit einem reinen Tuch abgerieben, bis sie gleichmässigen Glanz annehmen. Die so gereinigten Platten sind sehr empfindlich und dürfen nur mit frisch gereinigten Händen berührt werden.

jeweils doppelter Schicht eingelegt, etwa zehn solcher Proben durch Drahtklemmen zusammengepackt und wie üblich unter einer Glasglocke aufbewahrt, in der man die Luftfeuchtigkeit durch Einstellen eines Gefässes mit einer 25prozentigen Kaliumcarbonatlösung auf 90—95 Prozent erhöhte. Die Zimmertemperatur wurde möglichst gleichmässig gehalten und direkte Sonnenbestrahlung zur Verhütung von Tropfenbildung vermieden.

Bei metallschädlichen Papieren zeigen sich auf der Kupferoberfläche je nach Stärke der Acidität und Dauer der Einwirkung folgende Anlauffarben:

I. Stufe: Feiner matter Hauch, grau bis braun gefärbt, der nur unter einem bestimmten Winkel zum Licht sichtbar wird.
II. Stufe: Die Braunfärbung wird auch bei senkrechter Aufsicht sichtbar.
III. Stufe: Die Färbung ist bei schräger Aufsicht in Blauviolett übergegangen.
IV. Stufe: Uebergang in Fleischrot (bei sehr schädlichen Papieren).

Die Farbflecken treten zuerst an den Stellen auf, die mit dem Papier in der engsten Berührung sind. Geht ein Flecken in die nächsthöhere Stufe über, so verbreitert er sich gewöhnlich um eine neue Randzone der niedrigen Stufe. Die Zeit, die die einzelnen Papiere brauchen, um diese Farbflecken hervorzubringen, ist sehr verschieden.[15] Als Vergleichszahl (s. Tab. VIII—XIII) wurde die Anzahl Tage angegeben, die vergingen, bis der erste Farbfleck einer bestimmten Stufe erschien. Die Versuche zeigten, dass man die Metallkontaktprüfung in der angegebenen Form im allgemeinen in sieben Wochen beenden kann. Zur Erkennung sehr schwach schädlicher Papiere ist aber eine Ausdehnung der Versuchsdauer auf zehn Wochen nötig.

II. Titrationsmethoden.

1. Bestimmung des Säurekoeffizienten nach Vandevelde.[16]

Die ersten Versuche wurden nach Vandevelde ausgeführt. Dieser schreibt vor: „10 g Papier, in kleine Stücke geschnitten, werden mit 100 ccm destilliertem Wasser übergossen und während

[15] Unschädliche Papiere können noch nach einem Jahr und mehr zwischen tadellos blanken Platten liegen.

[16] zitiert nach Herzberg S. 172; s. Fussnote 4.

24 Stunden häufig umgeschüttelt. Der Auszug wird abgegossen, das Papier nochmals mit 25 ccm Wasser gewaschen und dieser zweite Auszug dem ersten hinzugefügt. Titriert wird mit n/10 Barythydratlösung und Phenolphtalein. Angegeben wird, wieviel ccm Bariumlösung für 100 g Papier erforderlich sind; diese Zahl ist der Säurekoeffizient des Papiers."

Der vom Gewicht des Papiers abzuziehende Feuchtigkeitsgehalt wurde durch Erhitzen von je 3—5 g Papier im Trockenschrank auf 105° bis zur Gewichtskonstanz bestimmt und betrug 7—11 Prozent.

In Tabelle I sind die so erhältlichen Säurekoeffizienten einiger Pergamynpapiere angegeben und mit dem Resultate der Titration der gesamten Papiermasse (nächster Abschnitt) verglichen. Papier Nr. 12 ist metallschädlich. Aus Tabelle VI (2. und 5. Spalte) sind die Fehlergrenzen der Methode ersichtlich, gezeigt an einem Pergament- und einem Pergamynpapier.

Tabelle I.

Koeffizienten „zerfasert" und nach Vandevelde.

Pergamynpapier Nr.	zerfasert	Vandevelde
9	23,9	6,2
10	23,7	5,5
11	7,8	3,4
12	85,3	17,3

2. Titration der zerfaserten Masse.

Im Vandeveldeverfahren wurde die Hauptfehlerquelle im mangelhaften Auswaschen der Schnitzel vermutet. Um dies zu vermeiden, wurde versucht, die gesamte in Papier enthaltene Säuremenge dadurch zu erfassen, dass man nicht den Extrakt, sondern die zerfaserte Papiermasse als solche titrierte. Es wurden je 10 g Papier mit 250 ccm kohlensäurefreiem Wasser mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine in einer Pulverflasche mit Kugeln[17] geschüttelt, bis völlige Zerfaserung erreicht war. Die Masse wurde dann gleich im selben Gefäss mit n/10 Natronlauge und Phenolphtalein titriert, bis in der ganzen Masse ein deutlicher Umschlag nach Rot eingetreten war. Es zeigte sich aber, dass die Rotfärbung sehr bald wieder

[17] Aus Jenaer Glas; anderes gab mit Phenolphtalein deutlich nachweisbare Mengen Alkali ab.

verschwindet, und man muss noch mehrfach Lauge zugeben, bis die Färbung schliesslich einige Stunden bestehen bleibt. Vollständiger CO_2-Abschluss ist dabei umständlich und schwer, auch wird die zeitweilig überschüssige Lauge anscheinend zu Nebenreaktionen verbraucht; so blieben die Ergebnisse recht ungenau.

Ein Versuch, die Lösung von der zerfaserten Masse abzusaugen, das Filtrat zu titrieren und den Rückstand erneut mit Wasser zu schütteln, wieder abzusaugen und zu titrieren etc. wurde als zu umständlich und ebenfalls ungenau bald aufgegeben.

3. Titration der Gesamtpapiermasse in Schnitzelform.

Da die Zerfaserung nicht zum Ziele führte, wurden je 10g Papier in Schnitzeln mit 150ccm CO_2-freiem Wasser eine Stunde auf 95° erwärmt und dann als Gemisch titriert, bis die Rotfärbung des Phenolphtaleins 30 Sekunden bestehen blieb. Das Resultat war noch schlechter.

Tabelle II.

Pergamentpapier Nr. 26.

Feuchtigkeit %	verbraucht ccm	Koeffizient
9	4,58	50,3
9	3,15	34,6

Daraufhin wurde noch versucht, statt in der Wärme zu arbeiten, das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen zu lassen. Die Ergebnisse waren auch dann nicht befriedigend (Tab. III).

Tabelle III.

Pergamentpapier Nr. 26.

Feuchtigkeit %	Verbraucht ccm $\frac{1}{10}$ NaOH	Koeffizient
10	2,32	25,8
10	2,44	27,1
9	2,39	26,3
9	2,15	23,6
9	2,09	23,0
9	2,13	23,4

4. Titration von Schnitzeln und Extrakt getrennt.

Um zu untersuchen, wie gross der Anteil der Säure ist, der fest an der Faser haftet, wurde folgendes versucht: Je 10 g Schnitzel wurden mit 150 ccm CO_2-freiem Wasser eine Stunde auf 95° erwärmt. Die Lösung wurde abgegossen, die Schnitzel mit weiteren 75 ccm Wasser gewaschen und das abgegossene Waschwasser mit der Lösung zusammen titriert. Die Schnitzel wurden mit weiteren 150 ccm CO_2-freiem Wasser übergossen und titriert, bis die Rotfärbung 30 Sekunden bestehen blieb. Der Anteil der Schnitzel am Säuregehalt ist, wie Tabelle IV ergibt, verhältnismässig hoch und sehr wechselnd.

Tabelle IV.

Pergamentpapier Nr. 26.

Feuchtigkeit %	Verbrauch ccm $\frac{n}{10}$NaOH		Koeffizient
	Extrakt	Schnitzel	
10	?	1,53	—
10	1,07	1,53	28,9
9	1,24	1,39	28,9
9	1,22	1,41	28,9
9	1,30	1,70	33,0
9	1,40	1,73	34,4
9	1,37	1,47	31,3
9	1,62	1,55	34,9
9	1,55	1,43	32,8
8	1,43	1,47	31,5
8	0,95	1,53	27,0
8	0,95	1,54	27,1

Dieselben Versuche wurden auch bei Zimmertemperatur durchgeführt, indem das Gefäss, anstatt eine Stunde auf 95° erwärmt zu werden, 24 Stunden stehen blieb (Tab.V).

Tabelle V.

Pergamentpapier Nr. 26.

Feuchtigkeit %	Verbrauch ccm $\frac{n}{10}$NaOH		Koeffizient
	Extrakt	Schnitzel	
10	1,84	0,76	28,9
10	1,83	0,72	28,3
9	1,63	0,63	24,8
9	1,65	0,63	25,0
8	1,56	0,60	23,5
8	1,56	0,68	24,3

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Titration der gesamten Papiermasse unbrauchbar ist, offenbar deshalb, weil, besonders in der Hitze, in wechselndem Masse Harzsäuren mittitriert werden.

5. Titration des Extraktes bei dreimaliger Extraktion.

Unter diesen Umständen wurde wieder auf die Titration lediglich des Extraktes zurückgegriffen und versucht, die Methode von Vandevelde dadurch genauer zu gestalten, dass man die Schnitzel nicht einmal, sondern öfters extrahierte.

a) Wiederholte Extraktion in der Kälte.

10 Gramm geschnitzeltes Papier wurden mit 150 ccm kohlensäurefreiem Wasser 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde die Lösung durch ein quantitatives Filter abgegossen, die Schnitzel mit 75 ccm CO_2-freiem Wasser gewaschen und das Waschwasser durch das gleiche Filter dekantiert. Extrakt und Waschwasser wurden zusammen zur Entfernung etwa aufgenommener Kohlensäure kurz gekocht und mit n/10 NaOH und Phenolphtalein titriert. Die Schnitzel wurden noch zweimal je 24 Stunden auf dieselbe Weise extrahiert und die Extrakte für sich

Tabelle VI.

Feuchtigkeit %	Verbraucht ccm $\frac{n}{10}$ NaOH			Koeffizient Vandevelde ber. a. Titr.	
	I	II	III	ber. aus I	I, II u. III
			Pergamentpapier Nr. 26		
9	1,61	0,25	0,20	17,7	22,6
9	1,62	0,23	0,20	17,8	22,5
8	1,65	0,20	0,20	18,2	22,3
8	1,64	0,20	0,20	18,0	22,2
8	1,67	0,22	0,20	18,4	22,7
8	1,65	0,24	0,20	18,2	22,7
8	1,70	0,21	0,20	18,7	22,9
8	1,64	0,22	0,20	18,0	22,4
			Pergamynpapier		
7	0,80	0,20	0,20	8,8	13,6
7	0,70	0,28	0,20	7,7	12,8
7	0,70	0,25	0,20	7,7	12,5
7	0,73	0,18	0,20	8,0	12,0

titriert. Bei der dritten Extraktion war in fast allen Fällen alle Säure extrahiert und man verbrauchte bei weiterer Extraktion nur noch soviel NaOH wie bei einem Blindversuch mit Wasser. Da bei jeder Extraktion ein bestimmter konstanter Fehler durch Aufnahme von CO_2 usw. entsteht, muss zur Erhaltung brauchbarer Vergleichszahlen die Dreizahl der Extraktionen innegehalten werden. Aus der Summe der Titrationsergebnisse berechnet sich wie oben der Koeffizient (s. Tab. VI).

Tabelle VII.

Feuchtigkeit %	Verbraucht ccm $\frac{n}{10}$ NaOH			Koeffizient
	I	II	III	
		Pergamentpapier Nr. 26.		
7	1,46	0,43	0,20	22,5
7	1,62	0,30	0,20	22,8
8	1,51	0,37	0,17	22,2
8	1,77	0,36	0,16	24,9?
8	1,60	0,35	0,16	22,9
8	1,64	0,34	0,20	23,6
8	1,40	0,32	0,23	21,2
8	1,50	0,31	0,18	21,6
8	1,52	0,32	0,22	22,5
8	1,56	0,30	0,22	22,6
8	1,67	0,26	0,20	23,1
		Pergamynpapier		
7	1,08	0,38	0,30	18,9
7	1,10	0,35	0,29	18,6
7	1,08	0,35	0,27	18,2
7	1.14	0,33	0,27	18,6
7	1,06	0,33	0,30	18,1
7	1,07	0,35	0,28	18,2
7	1,08	0,35	0,25	18,0
7	1,10	0,33	0,30	18,5
7	1,06	0,35	0,30	18,3
7	1,00	0,43	0,27	18,2
7	1,05	0,43	0,30	19,0
		Pergamynpapier Nr. 7.		
8	0,53	0,38	0,28	12,9
8	0,43	0,41	0,33	12,7
8	0,46	0,43	0,40	13,9
8	0,48	0,37	0,43	13,8

b) Dreimalige Extraktion in der Wärme.

Die Extraktionen erfolgten hier jeweils durch einstündiges Erwärmen auf 95°. Sonst wurde wie unter a) verfahren (Tab. VII).

Das Titrieren und vor allem das Erhitzen der Lösungen erfolgte durchweg in sorgfältig ausgedämpften Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas, da sonst Alkali aus dem Glas in die Lösung gelangen kann. Verwendet wurde destilliertes Wasser, das in einer Porzellankasserole auf $^4/_5$ seines Volumens eingedampft und in mit Natronkalkröhren verschlossenen Spritzflaschen aufbewahrt wurde. Die Lösungen dürfen, ausser bei Siedehitze, nicht offen stehen gelassen werden. Titriert wurde mit genau n/10 Natronlauge, die sich als karbonatfrei erwies. Die Büretten waren auf automatische Füllung unter CO_2-Abschluss eingerichtet. Zuerst wurde auf schwächste Rotfärbung titriert, später auf stark rot, um auch bei stark gefärbten Papieren einen Umschlag erkennen zu können.

III. Versuche zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

1. Anwendung der Methode von Schleicher und Rössler.[18]

Diese Indikatorenprobe wurde in der Weise ausgeführt, dass auf das Papier je einige Tropfen der Indikatoren Methylorange, Methylrot und Neutralrot aufgetropft und darauf verrieben wurden. Nach dem Eintrocknen wurde dann die entstandene Umschlagsfarbe in das folgende Schema eingeordnet. Liess sich ein Papier nicht einordnen, so wurde ein entsprechender Zwischenwert geschätzt.

Neutralrot ... (0,01 % in 50 % Alkohol)
Methylrot ... (0,02 % in „ „) } Umschlagsgebiet { $p_H = 8,0–6,8$
Methylorange (0,01 % in Wasser) } { $p_H = 6,1–4,3$
Tropäolin ... ($p_H = 3,2–1,3$) wurde nur in einem Fall gebraucht. { $p_H = 4,3–3,3$

p_H-Werte der Umschlagsstufen der einzelnen Indikatoren:

	Stark alkal.	Schwach alkal.	Schwach sauere	Stark sauere
		Umschlagsfarbe		
Methylrot: ...	5,9	5,4	5	4,5
Methylorange:	4,2	3,9	3,7	3,4

[18] B. Rössler, Diss. Aachen 1924; P. F. 1925.

Ein p_H grösser als 5 kam nicht vor, also traten auch bei Neutralrot keine Farbumschläge auf. Die Ergebnisse der Probe im Vergleich mit Kupferprobe und Titration sind den Tabellen VIII—XI und XIII zu entnehmen.

2. Bestimmung des p_H mit Wulffschen Indikatorfolien.

Verwendet wurden die Folien für die Gebiete $p_H = 2{,}6—5{,}0$ bzw. 5,0—7,2 in getrennten Proben. Das zu prüfende Papier wird in der zirka sechsfachen Breite einer Indikatorfolie mit kohlensäurefreiem Wasser befeuchtet, die Indikatorfolie daraufgelegt und in das Papier eingewickelt, bis die Feuchtigkeit nicht mehr bis aussen durchdringt. Dann wird es — zweckmässig zwischen sauberen Metallplättchen — in eine Schraubenzwinge eingespannt und in säurefreier feuchter Atmosphäre (wie bei den Metallkontaktproben beschrieben) über Nacht aufbewahrt. Am nächsten Tage werden die Folien nach vorsichtiger mechanischer Entfernung etwa anhaftender Papierteilchen mit der Vergleichsskala verglichen. Mehrere Versuche gaben mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 p_H-Einheit übereinstimmende Werte. Die Ergebnisse dieser Probe sind in Tabelle XIII enthalten. Die Probe versagt merkwürdigerweise bei gefärbten und bei Pergamentpapieren (siehe Theoretischer Teil).

3. Anwendung der Alaunprobe von J. Strachan.[19]

Man bringt auf das Papier einige Tropfen einer 20prozentigen neutralen Lösung von Jodkalium in Wasser und verreibt sie leicht. Dann lässt man mit einem Uhrglas bedeckt unter Abschluss jeglicher sauren oder ammoniakalischen Atmosphäre in hellem Sonnenlicht stehen. Nach einer Stunde wird beobachtet, ob eine Färbung entstanden ist, aus deren Stärke und Nuance man die Metallschädlichkeit beurteilt. Die anschliessend bezeichneten Papiere sind nach der Stärke ihrer Reaktion mit Jodkalium geordnet; in den Reihen darunter sind zum Vergleich die p_H-Werte nach Wulff und der Säurekoeffizient desselben Papiers angegeben.

Tabelle VIII.

I. Versuch: Keine Reaktion bei den Papieren I—II, 20—24, 18 (?) Hellgelbe bis dunkelrotbraune Färbung gaben folgende Papiere in der Reihenfolge:

[19] Chem. News 103, 193—195.

Nr.	12	14	17	15	25	26
p_H[1]	4,7	4,2	4,2	4,2	3,7[2]	3,7[2]
Säurekoeffizient:[3]	28,3	13,4	25,0	14,1	37,4	22,7
Kupferprobe[4]:	2	2	2	8	1	1

II. Versuch: Keine Reaktion bei den Papieren 1—11, 20—24. Hellgelbe bis dunkelrotbraune Färbung gaben folgende Papiere in der Reihenfolge:

Nr.	12	18	17	15	14	25	26
p_H[1]	4,7	4,1	4,2	4,2	4,2	3,7[2]	3,7[2]
Koeffizient:[3]	28,3	16,3	25,0	14,1	13,4	37,4	22,7
Kupferprobe:[4]	2	5	2	8	2	1	1

Die Versuche wurden mit einer 20prozentigen Jodkaliumlösung wiederholt, der etwas lösliche Stärke zugesetzt war; die Reihenfolge der Papiere ändert sich nur unwesentlich:

Tabelle IX.

I. Versuch: Keine Reaktion bei 1—11, 20—24, 18?
Hellgelb bis dunkelrotbraun in der Reihenfolge:
Nr. 14, 17, 12, 15, 25, 26.

II. Versuch: Keine Reaktion bei 1—11, 20—24
Hellgelb bis dunkelrotbraun in der Reihenfolge:
Nr. 18, 17, 15, 14, 12, 25, 26.

Über die Resultate der Probe an 26 Handelspapieren siehe Tabelle XIII.

IV. Versuche mit künstlich gesäuerten Papieren.

Je zirka 40 Gramm organisches Filtrierpapier wurden mit n/10, n/100, n/1000 Schwefelsäure und n/10, n/100, n/1000 Adipinsäure möglichst gleichmässig getränkt, mit einer Gummiwalze auf einer Glasplatte ausgequetscht und an der Luft getrocknet. Aus der Gewichtszunahme im feuchten Zustand und aus der Konzentration der Lösung wurde ein theoretischer Säurekoeffizient berechnet. Ebenso wurde ein mit Harzsäure präpariertes Papier hergestellt und zwar durch Tränken mit einer alkoholischen Kolophoniumlösung, deren Harzsäurengehalt durch Titration als annähernd n/10 festgestellt war.

---

[1] mit Wulffschen Folien.
[2] nach Schleicher und Rössler.
[3] dreimalige Extraktion und Titration in der Kälte.
[4] Anzahl der Tage bis zum Eintreten des ersten Anlaufes.

Tabelle X

Vergleich der Säurekoeffizienten, Metallschädlichkeit (Kupferprobe) und p_H der künstlich gesäuerten Papiere.

Lösung	Säurekoeffizienten				Kupferprobe[1]	pH[2]
	theor.	kalt	heiss	„zerfasert"		
	3 × extrahiert					
n/10 Adipinsäure	293	258	—[3]	301	3	4,4
n/10 „	260	271	—[3]	282	3	4,2
n/100 „	23	16,7	—[3]	22	4	5
n/100 „	25	16,1	16,0	29	4	—[3]
n/1000 „	2,7	4,9	5,9	15	—[4]	5
n/1000 „	2,4	2,7	—[3]	—[3]	—[4]	5
n/10 Schwefels.	238	225	225	228	1	<1,3
n/100 „	27	7,5	9,6	28	3	4,5
n/100 „	25	8,2	9,6	24	3	4,4
n/1000 „	2,5	—[3]	3,3	11	—[4]	—[3]
n/1000 „	2,8	4,8	4,8	6	—[4]	5
n/10 Harzsäure	220	4,2	18,4	69	—[5]	4,5[6]
n/10 „	225	4,3	20,7	98	—[5]	4,5[6]

V. Gewichtsanalytische Bestimmung von Aluminium und Sulfation in Pergamynpapier.

Aus dem Extrakt von 10 g Papier wurden 0,0463 g $BaSO_4$ gefällt, umgerechnet auf freie H_2SO_4 würde das entsprechen 0,0195 g = 3,97 ccm (n/10) H_2SO_4. Bei der Titration eines gleichen Extraktes wurden aber durchschnittlich nur 1,74 ccm n/10 NaOH verbraucht. 0,0463 g $BaSO_4$ entsprechen 0,0474 g Alaun. In der Asche von 6,7288 g Papier wurden 0,0348 g Al_2O_3 bestimmt, entsprechend 0,3194 g Alaun für 10 g Papier.

In einem zweiten Fall wurde aus den Extrakten von 10 g Pergamentpapier Nr. 26 0,0387 g $BaSO_4$ gefällt, entsprechend 0,0163 g = 3,32 ccm (n/10) Schwefelsäure, bei der Titration eines gleichen Extraktes wurden durchschnittlich 1,57 ccm n/10 Natronlauge verbraucht.

---

[1] Anzahl der Tage bis zum Eintreten des ersten Anlaufens;
[2] nach Schleicher und Rössler;
[3] nicht untersucht;
[4] nach 17 Tagen noch keine Einwirkung;
[5] keine Einwirkung;
[6] die Papiere sind schwer benetzbar.

Es ist also mehr Sulfation vorhanden, als Schwefelsäure zur Titration kommt, und weit mehr Aluminiumoxyd, als zur Bindung des gewichtsanalytisch bestimmten und noch viel mehr des titrierten Schwefelsäureions als Alaun nötig wäre.

VI. Versuche mit Papieren von starkem Schwefelgehalt.

Auf je 16,1 gr. (= ca $^1/_2$ qm) Pergamynpapier Nr. 7, das an sich unschädlich war, wurden

Ia } 3 g ZnS
Ib } 3 g ZnS + 0,5 g Alaun in wenig Wasser
IIa } 3 g ZnO + 3 g ZnS
IIb } 3 g ZnO + 3 g ZnS + 0,5 g Alaun in wenig Wasser
IIIa } 3 g ZnO
IIIb } 3 g ZnO + 0,5 g Alaun in wenig Wasser,

die vorher in der Kugelmühle gründlich gemahlen worden waren, möglichst gleichmässig aufgestrichen. Als Binde- und Verdünnungsmittel wurden je 25 ccm einer Lösung von 7 g Colloresin[20] (Höchst) in 200 ccm Wasser mit vermahlen. Als ZnO diente bestes Zinkweiss, das ZnS war das beste bei Kahlbaum erhältliche Präparat, zeigte aber stark saure Reaktion. Die Papiere wurden nach dem Trocknen in je 4 Proben am Kupferkontakt untersucht und die Ergebnisse jeder einzelnen Probe in Tabelle XII angegeben.

Tabelle XII.

Kupferkontaktprobe geschwefelter Papiere.
(Von jedem Papier vier Proben.)

Papieraufstrich	Anzahl der Tage bis zum Eintreten der			
	I. Stufe	II. Stufe	III. Stufe	IV. Stufe
Ia } ZnS	8, 8, 12, 12	36, 36, 53, 53	—	—
Ib } ZnS + Alaun	2, 2, 4, 4	5, 5, 5, 5	12, 13, 18, 20	29, 29, 29, 29
IIa } ZnO + ZnS	—	—	—	—
IIb } ZnO + ZnS +	—	—	—	—
IIIa } ZnO [Alaun	—	—	—	—
IIIb } ZnO + Alaun	—	—	—	—

Die Titration der Papiere konnte nicht einwandfrei durchgeführt werden, weil sich der Aufstrich im Wasser ablöste und der grösste Teil der Zinksalze durchs Filter in den Extrakt lief.

[20] wasserlösliches Alkylcellulosepräparat.

Tabelle XIII.

Zusammenstellung der Analysenergebnisse einer grösseren Anzahl von Papieren, die dem Handel entnommen waren.

Nr.	Koeffizient der Titration			Kupferprobe	Probe mit KJ	PH mit Indikatoren	
	3 mal. Extrakt.		nach Vandevelde	I. II. III. IV. Stufe n. Tagen			
	in der Kälte	in der Hitze				Folie	Rössler
Pergamynpapiere:							
1	9,7	11,7	4,2	— — — —	—	5,6	5
2	9,2	9,8	3,0	— — — —	—	5,3	5
3	9,6	12,0	3,3	— — — —	—	5,6	5
4	10,6	21,0	3,9	— — — —	—	5,3	5
5	10,0	16,9	3,9	— — — —	—	6,1	5
6	12,8	17,7	5,1	— — — —	—	5,3	5
7	11,1	13,5	3,7	66 — — —	—	4,9	5
8	10,3	13,2	2,9	— — — —	—	5,0	5
9	12,1	19,8	6,2	66 87 — —	—	5,4	5
10	12,4	13,4	5,5	— — — —	—	5,8	5
11	9,8	11,0	3,4	— — — —	—	5,8	5
12	28,3	37,5	17,3	2 5 43 —	+	4,7	5
13	34,3	54,5	22,0	1 2 10 —	?[1]	4,4?	4,2
14	13,4	23,2	5,5	2 13 36 —	+	4,2	4,4
15	14,1	20,7	5,7	8 43 — —	+	4,2	3,9
16	15,6	27,8	8,2	10 43 — —	?[1]	4,1	4,2
Pergamentersatzpapiere:							
17	25,0	28,8	12,7	2 14 66 —	+	4,2	4,4
18	16,3	27,5	7,1	5 43 — —	?	4,1	3,8
19	10,8	14,5	4,9	36 66 — —	[2]	4,3	4,2
20	19,9	20,9	7,9	7 36 — —	—	4,6	4,5
21	10,2	7,8	3,6	— — — —	—	5,8	5
22	9,2	— [3]	3,5	— — — —	—	5,8	5
23	10,1	— [3]	3,8	— — — —	—	5,4	4,5
24	11,0	13,1	4,0	— — — —	—	5,2	4,5
Pergamentpapiere:							
25	37,4	30,8	30,3	1 1 1 20	+	5,4	3,7
26	22,7	22,5	18,1	1 1 1 20	+	5,2	3,7

[1] Gefärbtes Papier.
[2] Nebenreaktion des Farbstoffs, siehe Theoretischer Teil S. 37.
[3] Nicht untersucht.

Lebenslauf.

Am 16. November 1902 wurde ich in Lübben (Niederlausitz) geboren als Sohn des damaligen Landrats, jetzigen Staatssekretärs a.D. Friedrich Freiherrn von Falkenhausen und dessen Gattin Marie-Charlotte, geb. v. d. Marwitz. Ich besuchte die humanistischen Gymnasien in Berlin-Wilmersdorf, Potsdam, Brandenburg und Berlin-Dahlem, wo ich im Frühjahr 1920 das Abiturientenexamen bestand. Von Ostern 1920 an widmete ich mich in Göttingen dem Studium der Chemie, war aber wegen Krankheit und wegen des Polenaufstandes in Oberschlesien mehrmals genötigt, das Studium zu unterbrechen. Nach meiner im Frühjahr 1922 erfolgten Übersiedlung nach München bestand ich am 13. November 1923 das erste Verbandsexamen und am 10. Februar 1925 das Doktorandum.